Berlin JUN 24 1943

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**

unter Mitwirkung der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von durchschnittlich vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.20, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 5 | Ausgegeben im März 1943 Nr. 1113. Printed in Germany | 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

F. Ruhle, Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern. S. 89–101.

K. Wieghardt, Über Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit. S. 101–108.

F. Gabler, Starkeffekt und begleitende Doppelbrechung an der Natrium-Hyperfeinstruktur. Mit Tafel V. S. 108–115.

G. Ortner und G. Protiwinsky, Die Reaktion schneller Neutronen mit Stickstoff- und Neonkernen. S. 116–117.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\ 40^{min}$ für Januar 1943. S. 117.

Besprechungen:

H. Bartels, Grundlagen der Verstärkertechnik. S. 117.

A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. S. 117–118.

Handbuch der Katalyse. Bd. I–III. S. 118–119.

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Bd. 21. S. 119.

W. Philippoff, Viskosität der Kolloide. S. 119–120.

A. Skrabal, Homogenkinetik. S. 120.

Nachrichten: S. 120.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 15. März 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 7/8 am 15. März 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

F. Ruhle, Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern. S. 89

K. Wieghardt, Über Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit. S. 101.

F. Gabler, Starkeffekt und begleitende Doppelbrechung an der Natrium-Hyperfeinstruktur. Mit Tafel V. S. 108.

G. Ortner und G. Protitwinsky, Die Reaktion schneller Neutronen mit Stickstoff- und Neonkernen. S. 116.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$ für Januar 1943. S. 117.

Besprechungen. S. 117.

Nachrichten. S. 120.

ABHANDLUNGEN

Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern

Von Ferdinand Ruhle

(Laboratorium für Elektronen- und Ionenlehre, Technische Hochschule, Berlin)

A. Einleitung.
B. Die Versuchsanordnung.
1. Die Reinigung der Versuchsflüssigkeit.
2. Das Versuchsgefäß.
3. Die Stromquelle und die Strommessung.
C. Die Durchführung der Versuche.
D. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung.
E. Zusammenfassung.

A. Einleitung

Der Verlauf des Stromes in einer dielektrischen Flüssigkeit, die sich zwischen planparallelen Elektroden befindet, in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung U zeigt zwei charakteristische Gebiete (Fig. 1). Bei geringen elektrischen Feldstärken $E = U/\delta$ (δ = Elektrodenabstand) durchläuft der Strom zunächst das Ohmsche Gebiet und mündet in das Sättigungsgebiet, wo er von der angelegten Spannung unabhängig ist. Bei Erreichen einer bestimmten kritischen Feldstärke $E_{kr} = U_{kr}/\delta$ erfolgt ein neuer Anstieg, der mit wachsender Spannung eine immer größere Zunahme zeigt. Die relative Stromänderung $\frac{dJ}{J}$ ist der absoluten Spannungsänderung dU proportional.

$$\frac{dJ}{J} = c \cdot dU.$$

Daraus ergibt sich für den Stromverlauf im zweiten Gebiet die Beziehung[1]):

$$J = J_0 \cdot e^{cU}.$$

Diese Beziehung ist in verschiedenen dielektrischen Flüssigkeiten untersucht und immer wieder bestätigt worden. Hierbei zeigt sich, daß

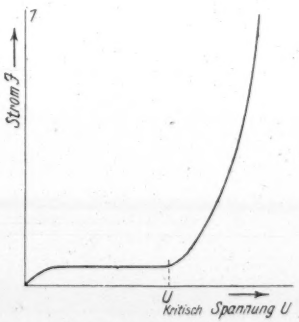

Fig. 1. Stromspannungscharakteristik in einer dielektrischen Flüssigkeit (schematisch).

die Konstante c von der Elektrodenentfernung abhängig ist. Macht man die Voraussetzung, daß zwischen den Platten des Versuchskondensators eine konstante mittlere Feldstärke $E = U/\delta$ herrscht, so lautet die Gleichung 1

$$J = J_0 \cdot e^{m \cdot E},$$

1) A. Nikuradse, Arch. Elektrotechn. **22**, 288, 1929.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

wobei $m = c \cdot \delta$ den neuen Exponentialkoeffizienten der Stromfeldstärkecharakteristik darstellt. Die Ursache für den Exponentialanstieg des Stromes mit der Feldstärke kann nun entweder in der Trägererzeugung an der Grenzfläche Metall-Flüssigkeit oder im Flüssigkeitsvolumen zwischen beiden Elektroden liegen. Um diese Frage zu entscheiden, sind verschiedentlich Messungen bei veränderlichem Elektrodenabstand durchgeführt worden[2]). Hierbei wurde festgestellt, daß bei konstanter Feldstärke E der Strom mit dem Elektrodenabstand zunimmt, wobei dieser Anstieg stärker oder schwächer als proportional erfolgen kann.

Weiterhin ergab sich, daß für alle Feldstärken der auf den Abstand $\delta = 0$ extrapolierte Strom gleich dem Sättigungsstrom J_s war. Das bedeutet aber, daß die Erzeugung der Ladungsträger im Flüssigkeitsvolumen erfolgen muß. Die Vermehrung der Ladungsträger im Volumen kann dann durch Stoßionisation der von der Kathode ausgehenden Elektronen erklärt werden. Hierbei zeigt es sich, daß in der Mehrzahl der untersuchten Fälle die Stromzunahme im Volumen nicht exponentiell verläuft, wie dies bei einer reinen Stoßionisation der Fall sein müßte.

Zur Erklärung dieser Tatsache hat Schumann in Analogie der Vorgänge in Gasen die Anlagerung freier Elektronen an neutrale Moleküle angenommen[3]). Hierbei wird ein großer Teil der durch Stoß befreiten Elektronen an neutrale Moleküle angelagert und kann nun seinerseits nicht mehr ionisierend wirken. Die Folge davon ist, daß mit zunehmendem Abstand bei konstanter Feldstärke die Zahl der Träger und damit der Strom weniger als exponentiell zunimmt. In der logarithmischen Darstellung ergeben demnach die Kurven $ln J = f(\delta)$ für $E =$ konstant keine Geraden. Geht man von der Annahme aus, daß in unmittelbarer Nähe der Elektroden die Wirkung der Anlagerung noch nicht vorhanden ist, so muß wenigstens in diesem Bereich eine reine Stoßionisation vorliegen, und somit die Tangenten an die Kurven $ln J = f(\delta)$ für $E =$ konstant im Nullpunkt die Größe der Ionisierungszahl α' entsprechend der Gleichung für reine Stoßionisation

$$J = J_0 \cdot e^{\alpha' \cdot \delta}$$

ergeben (Fig. 2).

Dieses Verfahren aber setzt voraus, daß die Messungen bei möglichst kleinen Abständen erfolgen, sodaß die Extrapolation auf $\delta = 0$ genau genug wird.

2) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 851, 1932.
3) W. O. Schumann, Zeitschr. f. Phys. **76**, 702, 1932.

Nun sind einige Fälle bekannt, in denen der Strom bei konstanter mittlerer Feldstärke von der Elektrodenentfernung unabhängig ist[4]). Das bedeutet, daß hier eine reine Flächenionisation vorliegt und das Volumen zwischen den Elektroden zur Trägererzeugung nicht beiträgt.

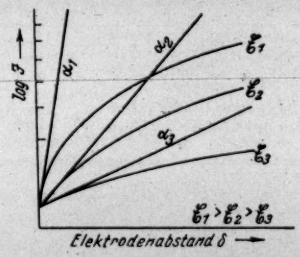

Fig. 2. $\ln J = f(\delta)$ für $E =$ konstant. Ermittlung von α' aus den Anfangstangenten.

Hierbei ist die an der Fläche erzeugte Zahl der Ladungsträger von der Feldstärke abhängig, so daß die Kurven $J = f(\delta)$ für $E =$ konstant nicht in einem Punkt zusammenlaufen, wie dies bei reinem Volumeneffekt der Fall ist.

Zur näheren Klärung dieser Erscheinung wurden die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen angestellt. Wegen der Schwierigkeit der Messungen sollen die Versuchsbedingungen und die Behandlungsverfahren kurz beschrieben werden.

B. Die Versuchsanordnung

1. Die Reinigung der Versuchsflüssigkeit

Zur Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse müssen an die Reinheit der zu untersuchenden Flüssigkeit außerordentlich hohe Anforderungen gestellt werden. In allen früheren Untersuchungen dieser Art wurde nachgewiesen, daß schon sehr geringe Beimengungen von Suspensionen, Elektrolyten und Feuchtigkeit nicht nur die absoluten Beträge der gemessenen Ströme, sondern auch den Verlauf der untersuchten Abhängigkeiten beeinflussen können[5]). In der vorliegenden Arbeit war noch die zusätzliche Forderung gestellt, eine hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit möglichst einheitliche Substanz zu verwenden. Das bedeutet für das hier benutzte Heptan eine Substanz mit definiertem Siedepunkt, damit möglichst Isomeren oder andere Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt nur geringe Abweichungen von dem des Heptan auf-

4) A. Nikuradse, Isolieröle. Rhenania-Ossag.
5) A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum, S. 83ff. Springer, Berlin 1934.

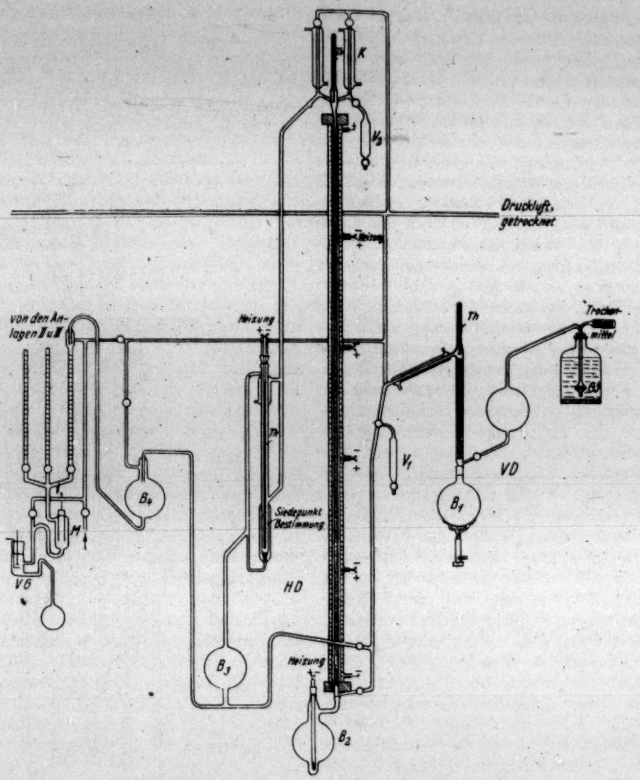

Fig. 3. Schematische Darstellung der Reinigungsanlage.

weist, in der Versuchsflüssigkeit nicht vorhanden sind. Die Forderungen nach weitgehender Entfernung der Feuchtigkeit der gelösten Elektrolyten, der festen Suspensionen und fremder Kohlenwasserstoffe wurde durch die Anwendung der Destillation als Reinigungsverfahren am besten erfüllt. In Fig. 3 ist der Gesamtaufbau der Reinigungsanlage schematisch dargestellt. Ihre wesentlichsten Merkmale sind: Größtmögliche Ausnutzung der in der Destillation liegenden Trennwirkung, weitgehender Abschluß gegen die Außenluft und Erzielung gleichbleibender Versuchsproben. Die Apparatur ist vollständig aus Jenaer Glas 20 aufgebaut, das hinsichtlich der Abgabe von Alkalien und seines thermischen Verhaltens bessere Eigenschaften als Thüringer Glas zeigt. Mit Ausnahme der Vordestillationsstufe *VD* erfolgt die gesamte Beheizung elektrisch. Um den Zutritt feuchter Luft durch die nicht vermeidbaren Hähne und Schliffe zu verhindern, wurde mittels getrockneter Luft ein geringer Überdruck in der Anlage erzeugt. Alle notwendigen Flüssigkeitsbewegungen erfolgten unter Luftabschluß mittels Druckluft über die hierfür vorgesehenen Luftleitungen.

An Hand des Verlaufs der Flüssigkeitsreinigung sei im folgenden die Apparatur kurz beschrieben.

Die angelieferte Substanz wurde, nachdem sie zur Befreiung vom Wassergehalt mehrere Tage mit einem geeigneten Trockenmittel geschüttelt worden war, mittels getrockneter Druckluft durch ein Glasfilter *G* 3 in die Vordestillationsstufe *VD* gebracht. Diese Stufe, die einen etwa 50 cm hohen mit Glasperlen gefüllten Destillationsaufsatz besitzt, hat die Aufgabe

einer ersten groben Vorreinigung. Hierbei wurde das Vordestillat seitlich bei VI abgenommen und das Hauptdestillat in die Destillationsblase $B2$ der Hauptstufe eingelassen. Die Hauptstufe HD besteht aus der Destillationsblase, der Rektifiziersäule und dem Säulenkopf. Die Destillationsblase wird durch eine in die Flüssigkeit eintauchende Platinspirale elektrisch beheizt. Der 2,5 m hohe Aufsatz ist mit Glasspiralen gefüllt und wird zur Erzielung der günstigsten thermischen Verhältnisse von einer in 5 einzelne regelbare Abschnitte unterteilten Heizwicklung umgeben. Über die Heizwicklung ist zum Schutze gegen Zugluft ein Glasmantel geschoben. Durch diese hohe Rektifiziersäule erreicht man bei Wahl eines hohen Rücklaufverhältnisses (Verhältnis der übergehenden Flüssigkeit zur in die Blase zurücklaufenden Menge) eine sehr gute Trennwirkung. Durch entsprechende Ausbildung des Säulenkopfes K, in dem die Kondensationstemperatur der übergehenden Flüssigkeit gemessen wird, läßt sich das Rücklaufverhältnis beliebig einstellen. Die übergehende Flüssigkeit wurde in einer Siedepunktsapparatur nach Cottrell[6]) laufend auf ihren Siedepunkt genauestens kontrolliert. Dadurch war es möglich, bei dem handelsüblichen Heptan aus Petroleum, das einen ziemlich weiten Siedebereich besitzt, eine große Destillatmenge mit einem Siedebereich von einigen Zehntel Grad C zu erhalten. Nach Durchlaufen der Siedepunktsapparatur wurde die Flüssigkeit in dem Vorratsbehälter $B3$ aufgefangen. Bei der ersten Inbetriebnahme mußte die Anlage gründlich gereinigt werden. Dies erfolgte durch mehrmaliges Destillieren großer Flüssigkeitsmengen. Zu diesem Zweck konnte die in $B3$ aufgefangene Flüssigkeit in die Destillationsblase der Hauptstufe zurückbefördert werden. Von $B3$ wird die Versuchsflüssigkeit nach $B4$ gedrückt, von wo aus sie über die Mischapparatur, die zum Zweck der an die vorliegende Arbeit anschließenden Untersuchungen von Mischungen dielektrischer Substanzen errichtet wurde, und in der die Zuleitungen von zwei weiteren gleichen Reinigungsanlagen zusammenlaufen, in das Versuchsgefäß VG gelangte. Das Mischgefäß M, das zwei koaxiale Zylinderelektroden besitzt, diente bei den vorliegenden Untersuchungen zur elektrischen Vorbeanspruchung der Versuchsflüssigkeit. Als Kontrolle für den erzielten Reinheitsgrad diente die Messung des Sättigungsstromes. Es ist dies die empfindlichste Nachweismethode, da schon sehr geringe mit anderen Methoden nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen eine wesentliche Erhöhung des Sättigungsstromes ergeben.

6) F. G. Cottrell, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 721, 1919.

2. Das Versuchsgefäß

Besondere Schwierigkeiten bot die Entwicklung eines geeigneten Versuchsgefäßes, da bei größtmöglicher Präzision des gegeneinander verschiebbaren Elektrodensystems der Abschluß gegen die äußere Atmosphäre gefordert werden mußte. Beide Forderungen ließen sich in einem vollständig geschlossenen Glasgefäß nicht vereinigen. Es wurde daher das in Fig. 4 entwickelte Versuchsgefäß verwendet. Die für sehr kleine Abstände erforderliche Genauigkeit wurde durch die Verwendung eines zusammenhängenden, nicht in den Glaskörper eingeschmolzenen Elektrodensystems erzielt. Das System wurde über eine Schliffverbindung (1) in den Glaskörper

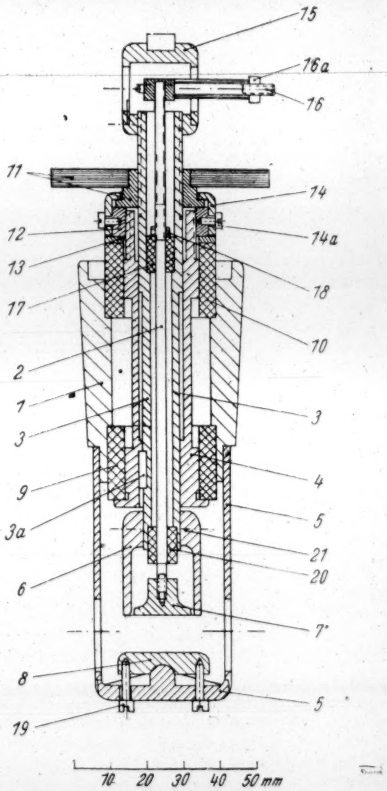

Fig. 4. Das Versuchsgefäß. Das dargestellte System befindet sich in einem an die Reinigungsapparatur angeschlossenen Glaskörper.

eingesetzt. Zur Abdichtung gegen die Außenluft wurde das Versuchsgefäß in einen luftdicht abgeschlossenen Aluminiumkasten, der gleichzeitig zur Abschirmung gegen fremde elektrische Felder diente, gebracht. Besonders hohe Anforderungen mußten bei den hier verwendeten kleinen Abständen an die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche gestellt werden.

Als Elektrodenmaterial wurde reines im Vakuum geschmolzenes Nickel verwendet. Die Nickelelektroden zeichneten sich gegenüber den in den Vorversuchen verwendeten Stahlelektroden durch große Beständigkeit über lange Zeiten aus. Die wirksame Fläche der von einem Schutzring (6) umgebenen Meßelektrode (7) betrug 2,01 cm². Die Gegenelektrode (8), an die die Hochspannung geführt wird, kann mit Hilfe von drei Justierschrauben (19) parallel zur Meßelektrode eingestellt werden. Die Veränderung des Elektrodenabstandes erfolgt über die mit einem Feingewinde von 0,25 mm Steigung versehene Mutter (12), wobei die Hülse (3), die an ihrem unteren Ende zum Schutzring (6) ausgebildet ist, und in ihrem Innern die durch Quarzrollen (17) isolierte Meßelektrode enthält, vertikal verschoben wird. Die Hülse (3) gleitet in der Führungshülse (4), die gegen den Schliffkonus (1), der gleichzeitig die Hochspannungszuführung darstellt, ebenfalls durch Quarzringe (9) isoliert ist. Die gemessene Überschlagsspannung betrug 20000 Volt. Die Meßelektrode wird über die Anschlußklemme (16) an die Strommeßgeräte angeschlossen. Am oberen Ende der Hülse (3) sitzt ein Kopfstück (15), in das eine gehärtete Stahlplatte eingelassen ist. Hier wird der Stift der Meßuhr, die die Änderung des Elektrodenabstandes auf 0,001 mm genau anzeigt, aufgesetzt. Der Antrieb der Mikrometerschraube (12) zur Verstellung des Elektrodenabstandes erfolgt über eine Reibungskupplung, die außerhalb des Kastens angetrieben wird. Im Innern des Kastens wurde ein Gefäß mit P_2O_5 zur Trocknung der Luft aufgestellt. Vor Inbetriebnahme wurde der Glaskörper des Versuchsgefäßes wie auch die ganze Anlage vor dem Zusammenbau mit Chromschwefelsäure mit anschließendem mehrmaligem Ausspülen mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Einzelteile des Elektrodensystems wurden vor dem Zusammenbau mit Benzol entfettet. Anschließend erfolgte ein mehrstündiges Auskochen in mehrfach destilliertem Wasser, wobei besonders elektrolytische Verunreinigungen der Metallflächen herausgelöst wurden. Die gründlich gereinigten Einzelteile wurden mit gleicherweise gereinigten Werkzeugen zusammengesetzt. Das fertige System wurde nun nochmals in destilliertem Wasser ausgekocht und anschließend mit Methylalkohol und Äthyläther ausgespült. Danach erfolgte ein mehrstündiges Trocknen im Exsikkator bei 1 mm Vakuum, wobei die Reste der Spülmittel aus allen Fugen entfernt wurden. Nachdem das System in das vorgereinigte Glasgefäß eingesetzt war, erfolgte die Entfernung der unvermeidbaren festen Suspensionen (Staubteilchen). Hierzu wurden große Flüssigkeitsmengen unter wechselnder Geschwindigkeit mehrmals durch das Gefäß gedrückt, wobei sie stets ein Bakterienfilter der Körnung $G5$ passieren mußten. Bei gleichzeitiger Beanspruchung der weit auseinander gezogenen Elektroden mit einer Wechselspannung von etwa 5000 Volt wurde erreicht, daß sich keine Staubteilchen an den Elektroden festsetzen konnten. Nach zwanzigmaligem Durchspülen von etwa 1000 cm³ Versuchsflüssigkeit konnte die Wirkung von Suspensionen, die sich in stoßartigen Elektrometeraufladungen anzeigten, nicht mehr nachgewiesen werden.

3. Die Stromquelle und die Strommessung

Bei der Wahl der Stromquelle mußte die Forderung nach ausreichender zeitlicher Konstanz gestellt werden. Jede Änderung der an den Versuchskondensator angelegten Spannung U ergibt einen Verschiebungsstrom. Je größer die Versuchskapazität C ist, um so größer wird der Verschiebungsstrom. Dieser Strom darf nun einen bestimmten Betrag nicht überschreiten, damit der Fehler des zu messenden Konvektionsstromes J, zu dem er sich addiert, nicht zu groß wird. Im vorliegenden Falle ergeben sich bei den kleinsten verwendeten Elektrodenabständen Kapazitäten von 300 pF. Die Größenordnung der gemessenen Konvektionsströme ergab sich in Heptan zu $8 \cdot 10^{-14}$ A als unterste Grenze im exponentiellen Gebiet. Läßt man einen Fehler durch Verschiebungsströme von 5 Proz. zu, so ergibt sich, daß die Spannungsänderung nicht größer als

$$\frac{dU}{dt} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ V/sec}$$

sein darf. Sollen Ströme im Sättigungsgebiet gemessen werden, deren Betrag bei 10^{-15} A liegt, so können diese Messungen nur bei größeren Abständen, bei denen die Kapazität C kleiner ist, vorgenommen werden.

Eine derartige Spannungskonstanz läßt sich mit stabilisierten Netzgeräten nur sehr schwer und unter großem Aufwand erreichen. Am besten geeignet sind hierfür Trockenbatterien (Anoden). Es wurde daher eine Anlage von 60 Anodenbatterien zu 100 Volt Nennspannung zusammengeschaltet. Die zwischen die Batterien

geschalteten Widerstände R dienen zur Strombegrenzung, wenn im Versuchsgefäß ein Durchschlag auftritt. Der Kondensator C_B hat die Aufgabe, beim Umstöpseln der Zuleitung die Spannung nicht absinken zu lassen. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem elektrostatischen Voltmeter von Hartmann & Braun. Zur

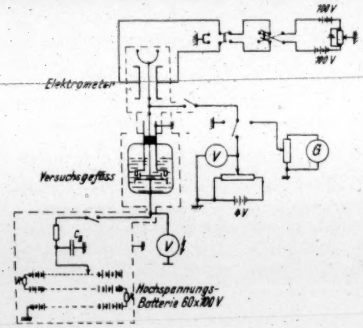

Fig. 5. Gesamtschaltung des Versuchskreises.

Strommessung wurden ein Einfaden-Elektrometer nach Edelmann und ein Spiegelgalvanometer hoher Empfindlichkeit von Hartmann & Braun verwendet. Ströme unter $1 \cdot 10^{-11}$ A wurden mit dem Galvanometer, dessen Lichtzeiger eine Länge von 7 m, und das eine besondere erschütterungsfreie Aufstellung erhalten hatte, gemessen. Kleinere Ströme wurden mit dem Elektrometer in der üblichen Schaltung mit Hilfsladung an den Schneiden nach der Methode der Ladungsmessung ermittelt.

Hier ist besonders darauf aufmerksam zu machen, daß sich bei Änderung des Elektrodenabstandes im Versuchsgefäß die Gesamtkapazität wesentlich ändert, und zwar um so stärker, je kleiner die Abstände werden. Diese Tatsache ist bei den bisherigen Untersuchungen wenig beachtet worden. Die Nichtbeachtung dieser Kapazitätsänderung kann insbesondere bei Messungen im Sättigungsgebiet zu einem falschen Kurvenverlauf führen.

C. Die Durchführung der Versuche

Nach der Reinigung des Versuchsgefäßes wurde es mit gefilterter und getrockneter Druckluft solange ausgeblasen, bis es wieder trocken war. Es wurde dann mit verschiedenen Methoden die Kapazität der Gesamtanordnung bei verändertem Elektrodenabstand mit ungefülltem Gefäß (Luft!) bestimmt.

Danach erfolgt die Aufnahme der Strom-Zeit-Charakteristik bei einer möglichst hohen Feldstärke E und dem größten Abstand. Es wurde dabei eine Selbstreinigung der Flüssigkeit und der Elektroden erzielt. Gleich nach dem Anlegen der Spannung U hat der gemessene Strom einen hohen Wert, der in den ersten Minuten stark abfällt. Die Abnahme wird mit der Zeit geringer und der Strom erreicht nach längerer Zeit einen konstanten Wert. Je sauberer die Flüssigkeit und das Versuchsgefäß sind, um so schneller ist die Abnahme des Stromes und um so eher ist der konstante Endwert erreicht. Steigt der Strom nach einiger Zeit wieder, so ist dies ein sicheres Zeichen für das Vorhandensein von Verunreinigungen im Versuchsgefäß, die allmählich durch die Flüssigkeit herausgelöst waren. Nach dem Erreichen des Endwertes, der über einige Tage konstant bleiben mußte, wurde mit der Untersuchung der Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke und von der Spannung bzw. Feldstärke bei konstanter Elektrodenentfernung begonnen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, muß in erster Linie die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter mittlerer Feldstärke $E = U/\delta$ gewonnen werden. Man kann diese Beziehung nun auf zweierlei Art erhalten. Es werden die Stromspannungscharakteristiken bei verschiedenen konstanten Abständen gemessen. Daraus lassen sich die Stromfeldstärkecharakteristiken entwickeln, woraus dann die Abhängigkeit $J = f(\delta)$ für verschiedene konstante E ermittelt wird. Dieses Verfahren ist bisher allgemein angewendet worden. Hierbei sind die einzelnen Punkte der Kurven $J = f(\delta)$ zu ganz verschiedenen Zeiten gemessen worden. Nun haben sowohl die Untersuchungen anderer Autoren als auch die vorliegenden erwiesen, daß bei jeder Änderung des jeweiligen Zustandes in der Substanz Veränderungen vorgehen, die sich erst nach mehr oder weniger langer Zeit ausgleichen. Weiterhin erhält man stets andere Werte, wenn man von der tieferen Spannung zu einer höheren geht, und wenn man von einer höheren zu einer tieferen wieder zurückkehrt.

Diese Erscheinungen führten zu der Frage, ob die angegebene Art der Meßmethode zu richtigen Ergebnissen führt. Zu ihrer Klärung wurde in der vorliegenden Arbeit die zweite Möglichkeit der direkten Gewinnung der Abhängigkeit $J = f(\delta)$ für $E =$ konstant gleichfalls angewandt. Hierbei wurde jeder Punkt so ermittelt, daß U und δ stets im gleichen Verhältnis verändert wurden, so daß der Quotient $U/\delta = E$ immer konstant war. Es zeigte sich hierbei, daß dieses Verfahren eine sehr genaue Ermittlung der Elektroden-

abstände und der Spannungen erforderte. Weiterhin waren die durch die Abstandsveränderung bedingten Störungen größer als bei der ersten Methode. Wie nachstehend durch die Meßergebnisse belegt wird, führten jedoch beide Verfahren zum gleichen Ergebnis.

Die Messung wurde nun so durchgeführt, daß, bei kleinen Abständen beginnend, während 60 Minuten der Strom gemessen wurde. Diese Zeit war ausreichend, um bei jeder neuen Einstellung einen konstanten Stromwert zu erzielen. Darauf wurde ein neuer Abstand eingestellt, und die Spannung so weit erhöht, daß sich wieder die gleiche Feldstärke ergab. Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven blieb der Abstand der gleiche, so daß nur die Spannung erhöht werden mußte. Auf diese Weise erhielt man alle 60 Minuten einen Meßpunkt. Nach Erreichen des größten Abstandes bzw. der höchsten Spannung, die durch die schon vorher erwähnte Begrenzung der Spannungsquelle gegeben war, und bei der ein elektrischer Durchschlag nicht zu erwarten war, wurde die Kurve bis zu ihrem Ausgangspunkt wieder zurückgemessen. So konnte an jedem Tag eine Stromspannungscharakteristik bzw. eine Strom-Abstand-Kurve bei konstanter Feldstärke ermittelt werden. Während der Nacht blieb die Spannung an der Probe, und zwar wurde jeweils der Betrag eingestellt, der den Anfangswert der Messung des folgenden Tages darstellte. Diese Messungen wurden solange wiederholt, bis alle Kurven beliebig reproduzierbar waren. Es ergab sich daraus eine Gesamtbeanspruchung von etwa 1200 Stunden für jede Probe. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden die Messungen in einigen anderen Proben aus der gleichen Destillationsmenge sowie aus anderen Destillationen wiederholt. Dabei wurde vor jeder neuen Probe eine erneute Reinigung des Versuchsgefäßes und der Elektroden nach der vorher angegebenen Methode vorgenommen.

D. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung

Die nachstehend mitgeteilten Werte sind in ein und derselben Probe gewonnen worden. Die untersuchte Flüssigkeit hatte folgende Eigenschaften:

Angelieferte Flüssigkeit:

Heptan aus Petroleum (Schering & Kahlbaum).

Gereinigte Flüssigkeit:

$K\phi = 97{,}8$—$98{,}6°$ C Siedepunkt.
$\gamma = 0{,}6808$ Spez. Gewicht.
$DK = 1{,}952$ Dielektrizitätskonstante.

In Fig. 6 sind die Stromspannungscharakteristiken für verschiedene Elektrodenabstände δ logarithmisch aufgetragen. Die eingetragenen Punkte stellen Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen dar. Da die Meßpunkte in der logarithmischen Darstellung auf einer Geraden liegen, ergeben sich für die Stromspannungskurve Exponentialfunktionen nach der Gleichung

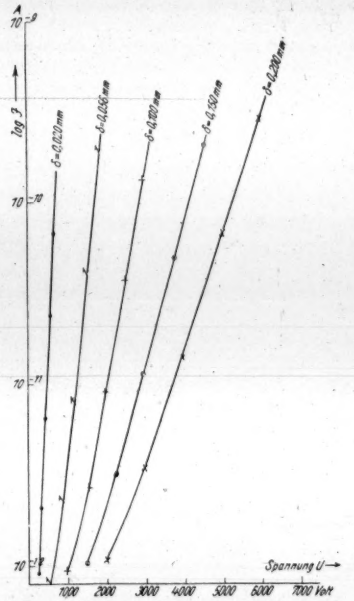

Fig. 6. Heptan. Die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Spannung bei verschiedenen Elektrodenabständen. Flüssigkeit sehr rein; Elektroden aus Nickel; Elektrodenfläche 2,01 cm².

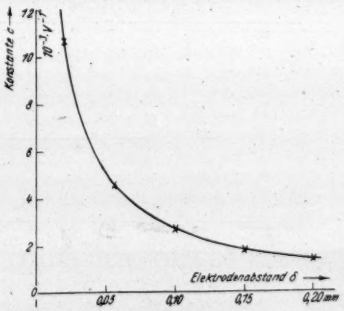

Fig. 7. Die Abhängigkeit der Größe c in Heptan von der Elektrodenentfernung. Aus den Strom-Spannungscharakteristiken gewonnen.

$J = J_0 \cdot e^{cU}$. Die Größe J_0 wird aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate $U = O$ ermittelt und ergibt graphisch und rechnerisch den Wert $J_0 = 4{,}72 \cdot 10^{-14}$ A. Die Konstante c stellt die Neigung der Geraden in Fig. 6 dar, wobei deren Wert auf die natürlichen Logarithmen umgerechnet werden muß. Trägt man c in Abhängigkeit von δ auf, so ergibt sich der in Fig. 7 dargestellte Verlauf. Je kleiner der Abstand ist, unter 150 kV/cm weichen die gemessenen Werte von dieser Gleichung ab. Die gemessenen Kurven laufen bei E 100 kV/cm zusammen. Auffällig ist, daß der gemeinsame Schnittpunkt des exponentiellen Teils der Kurven bei der Feldstärke $E = O$ liegt. Daraus ergibt sich, daß innerhalb des Gebietes $O \leqq E \leqq 100$ kV/cm noch ein beträchtlicher Abfall bis zum Sättigungsstrom J_s liegen muß. Es ist in einigen gleichzeitig laufen-

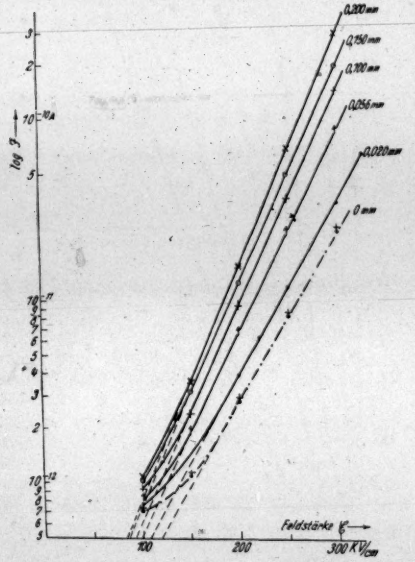

Fig. 8. Die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Feldstärke bei verschiedenen Elektrodenabständen, in Heptan.

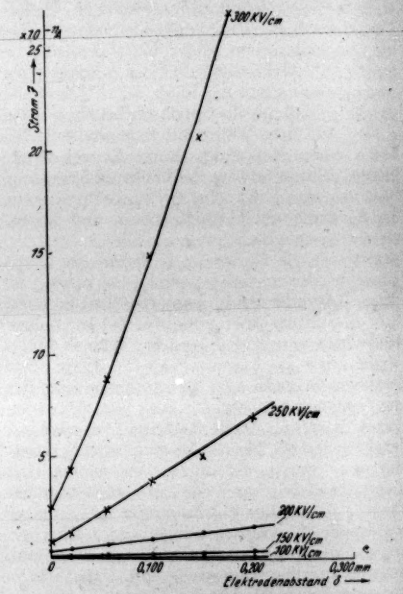

Fig. 9. Heptan. Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke. Aus den Strom-Feldstärke-Charakteristiken gewonnen.

um so steiler werden die Stromspannungskurven, d. h. um so stärker wächst c an. Die Kurve ähnelt einer Hyperbel und steht mit den Ergebnissen anderer Forscher in Einklang[7]). Es wird noch weiter unten näher erörtert, inwieweit die Abweichung von einer reinen Hyperbel durch den Stromleitungsmechanismus selbst bedingt ist. Macht man die Voraussetzung, daß zwischen den Platten die mittlere Feldstärke $E = U/\delta$ herrscht, so lassen sich aus den Kurven $J = f(U)$ die Stromfeldstärkecharakteristiken gewinnen Fig. 8. Diese Kurven sind in logarithmischer Darstellung ebenfalls Geraden, so daß sich die Gleichung ergibt $J = J_0 \cdot e^{mE}$. Bei der Feldstärke

den Arbeiten, die sich mit Vorgängen im Gebiet der kleinen Feldstärken befaßten, festgestellt worden, daß besonders bei kleinen Elektrodenabständen das Sättigungsgebiet sehr eng begrenzt ist und schon bei Feldstärken über 20 kV/cm der Wiederanstieg des Stromes und der Übergang in das exponentielle Gebiet erfolgt[8]). Dieser Übergang erfolgt jedoch im Gegensatz zu dem Verlauf bei großen Elektrodenabständen über ein größeres Gebiet, für das eine einfache Gesetzmäßigkeit nicht vorliegt.

Die Ursache hierfür ist in der Tatsache zu suchen, daß bei sehr kleinen Abständen, die auch

7) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **18**, 860, 1932.

8) A. Malayan, Diss. Technische Hochschule, Berlin 1941.

bei bester Bearbeitung nicht vermeidbaren Unebenheiten der Elektroden eine große Spitzenwirkung haben, so daß an der Fläche die Feldstärke höher ist als die mittlere Feldstärke $E = U/\delta$. Aus den Stromfeldstärkecharakteristiken läßt sich die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke ermitteln (Fig. 9). Der Strom nimmt bei allen Feldstärken eindeutig mit wachsendem Elektrodenabstand zu. Diese Zunahme ist um so

1. Aus den an der Fläche erzeugten Ladungsträgern (J_{δ_0}).
2. Aus den im Flüssigkeitsvolumen erzeugten (J_v).

Die Zunahme der im Volumen erzeugten Träger erfolgt nicht exponentiell, da dies in der logarithmischen Darstellung der Fig. 10 gerade Linien ergeben müsste. Trägt man die für $\delta = 0$ ermittelten Stromwerte J_{δ_0} in die Stromfeld-

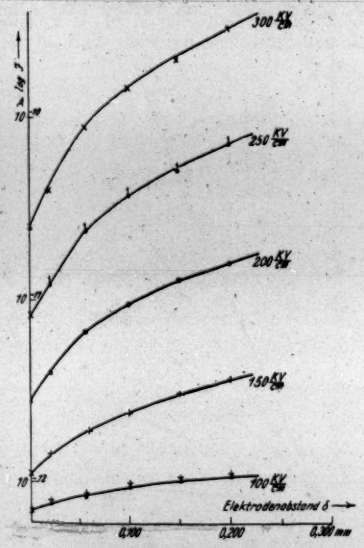

Fig. 10. Heptan. Die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke. Aus den Strom-Feldstärke-Charakteristiken gewonnen.

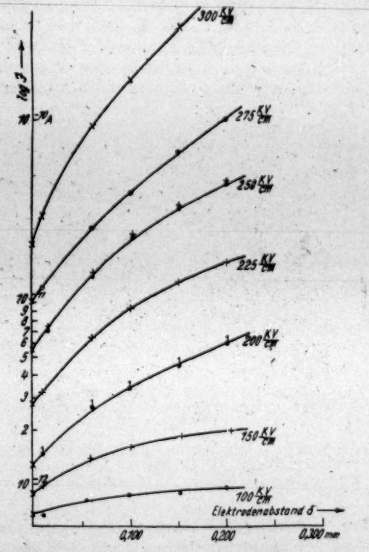

Fig. 11. Heptan. Die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke. Direkt gemessene Werte.

stärker, je größer die Feldstärke ist. Weiterhin zeigt sich, daß der Strom mit dem Abstand nahezu proportional anwächst, wenn auch bei höheren Feldstärken die Zunahme etwas stärker als proportional erfolgt.

Besonders auffallend ist die Tatsache, daß die auf den Abstand $\delta = 0$ extrapolierten Kurven nicht in einem Punkt zusammenfallen, wie dies in anderen Arbeiten der Fall ist[9]). Die Werte J_{δ_0} nehmen mit der Feldstärke stark zu, In Fig. 10 sind die gleichen Kurven logarithmisch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Strom sich aus zwei Anteilen zusammensetzt:

stärkencharakteristik der Fig. 8 ein, so erhält man einen exponentiellen Verlauf $J_{\delta_0} = J_0 \cdot e^{m_0 \cdot E}$. An dieser Stelle seien die durch unmittelbare Messung gewonnenen Kurven $\log J = f(\delta)$ für $E =$ konstant mitgeteilt (Fig. 11). Diese Kurven zeigen den gleichen Verlauf wie die aus den Stromfeldstärkecharakteristiken gewonnenen der Fig. 10. Die Abweichungen in den Stromwerten ergeben sich, wie eingangs erwähnt, aus der verschiedenen Art der elektrischen Vorbeanspruchung der Probe. Gewinnt man aus diesen Proben die Stromfeldstärkecharakteristiken, so zeigen die einzelnen Punkte größere Streuung als die unmittelbar gemessenen. An dem grundsätzlichen Verlauf jedoch ändert sich auch hier nichts. Die direkten Messungen der

9) A. Nikuradse, Zeitschr. f. Phys. **77**, 218 ff., 1932.

Abhängigkeit $J = f(\delta)$ bei $E =$ konstant geben die Bestätigung, daß die Auswertung der Stromspannungscharakteristik grundsätzlich zu richtigen Ergebnissen führt. Da die Kurven $J = f(U)$ geringere Streuungen aufweisen, sind allen folgenden Betrachtungen die Stromspannungscharakteristiken der Fig. 6 zugrunde gelegt.

Aus den Stromfeldstärkecharakteristiken der Fig. 8 lassen sich die Exponentialkoeffizienten m für verschiedene Elektrodenabstände gewinnen (Fig. 12). Die Größe m nimmt mit dem Elektrodenabstand δ zu. Der Wert m_0 für $\delta = 0$ ist aus der durch Extrapolation gewonnenen Kurve des Flächenstromes J_{δ_0} errechnet worden. Wenn die Größe m vom Elektrodenabstand unabhängig

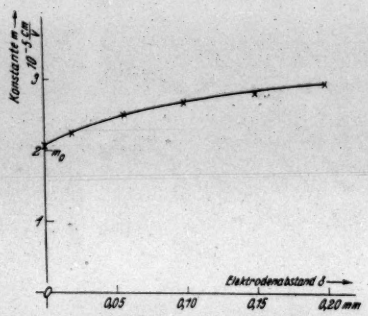

Fig. 12. Die Abhängigkeit der Größe m von der Elektrodenentfernung. Gewonnen aus den Strom-Feldstärke-Charakteristiken.

wäre, so hätten die Stromfeldstärkecharakteristiken alle die gleiche Neigung und müßten, da sie von einem Punkte ausgehen, zusammenfallen. Das würde aber bedeuten, daß für eine konstante Feldstärke der Strom für alle Elektrodenentfernungen konstant wäre. In diesem Falle würde reine Flächenionisation vorliegen. Da $m = c \cdot \delta$ ist, so müßte der Koeffizient der Stromspannungscharakteristik c in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand in diesem Falle eine reine Hyperbel ergeben. Die Abweichung von der Hyperbel ist demnach durch die Ionisation im Flüssigkeitsvolumen bedingt. Gleichfalls ergibt die Abhängigkeit der Größe m von δ ein Maß für die Volumenionisation. Um nun die Vorgänge im Volumen unabhängig von den Vorgängen an der Elektrode betrachten zu können, soll der bei verschiedenen Elektrodenentfernungen und verschiedenen Feldstärken gemessene Strom J auf die an den Elektroden bei $\delta = 0$ erzeugte Trägerzahl n_0 bezogen werden. Zu diesem Zweck wird der Gesamtstrom J durch den Strom J_0 dividiert. Da die Ströme der Zahl der Ladungsträger proportional sind, ergibt sich also der Quotient

$$\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = \frac{n}{n_0} = f(\delta)$$

Somit erhält man aus diesem Quotienten die Vervielfachung eines von der Elektrode ausgehenden Ladungsträgers auf seinem Wege durch das Flüssigkeitsvolumen. Hierbei wird die Voraussetzung gemacht, daß die Zunahme der Trägerzahl im Volumen durch die von der Elektrode ausgehenden Ladungsträger unmittelbar

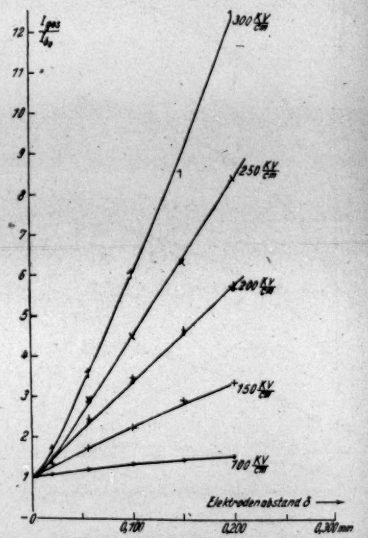

Fig. 13. $\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke. Aus den Meßwerten der Fig. 2 gewonnen.

verursacht wird, daß also eine Stoßionisation der neutralen Moleküle vorliegt. Da andere Ursachen für diese Erscheinung bei den hier herrschenden hohen Feldstärken nicht in Frage kommen, kann das Vorhandensein der Stoßionisation im Volumen angenommen werden. Die aus den gemessenen Werten ermittelten Quotienten $\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ sind in Fig. 13 in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand für verschiedene konstante Feldstärken aufgetragen. Durch die Tatsache, daß sich alle Kurven der verschiedenen Feldstärken in einem Punkte treffen, liegen jetzt die gleichen Verhältnisse vor, die Nikuradse in

anderen Flüssigkeiten, die einen reinen Volumeneffekt zeigten, und wo die Kurven im Punkte J_s zusammenliefen, gefunden hat[9]). Es können also die für den Fall der reinen Volumenionisation angestellten Betrachtungen auf diese Kurven ohne weiteres übertragen werden. Man muß sich nur bewußt sein, daß diese Kurven nicht den gesamten Stromverlauf, sondern nur die Verhältnisse im Flüssigkeitsvolumen darstellen. Wie sich aus der Darstellung in Fig. 13 ergibt, nimmt die Zahl der Träger mit dem Elektrodenabstand δ nahezu linear zu. Während bei Feldstärken über 200 kV/cm die Kurven etwas stärker als linear ansteigen, ist bei den darunterliegenden Feldstärken der Anstieg geringer, doch sind die Abweichungen in beiden Fällen nicht beträchtlich. Die logarithmische Darstellung der gleichen Kurven in Fig. 14 zeigt anschaulich die Abweichungen der Meßergebnisse von dem idealen Fall der reinen Stoßionisation ohne Vorhandensein einer Trägervernichtung im Volumen. Dieser Idealfall würde hier Geraden ergeben, also reine Exponentialfunktionen in gewöhnlicher Darstellung. Setzt man in den Quotienten $\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ die aus den Stromfeldstärkecharakteristiken gewonnenen empirischen Funktionen ein, so erhält man

$$\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = \frac{J_0 \cdot e^{mE}}{J_0 \cdot e^{m_0 E}} = e^{(m-m_0)E}.$$

Daraus ergibt sich, daß das Verhältnis $\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ in Abhängigkeit von der Feldstärke bei konstantem δ einen exponentiellen Verlauf zeigen muß. Die aus Fig. 14 entnommenen Werte, in Abhängigkeit von E aufgetragen, ergeben in der logarithmischen Darstellung in einem gewissen Bereich gerade Linien, Fig. 15. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß unterhalb $E = 150$ kV/cm die Kurven stark von dem exponentiellen Verlauf abweichen und bei $E_0 = 90$ kV/cm im Punkte 1 zusammenlaufen. Dies bedeutet jedoch nichts anderes, als daß erst von der Feldstärke E_0 ab eine Zunahme der Ladungsträger im Volumen stattfindet. Im Falle der reinen Volumenionisation würde bei dem Punkte E_0 das Sättigungsgebiet aufhören und der Strom vom Werte J_s an exponentiell zunehmen. Bei den vorliegenden Messungen entspricht der Feldstärke $E_0 = 90$ kV/cm ein Strom von etwa $7 \cdot 10^{-12}$ A. Der gemessene Sättigungsstrom bei $\delta = 0{,}5$ mm und $U = 500$ Volt beträgt

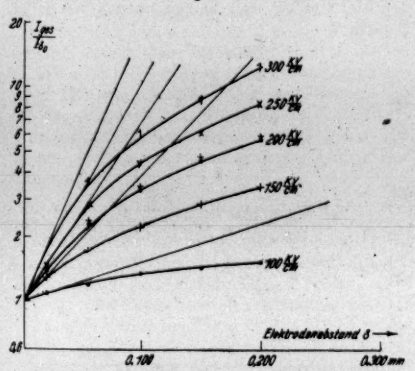

Fig. 14. $\log \frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke.

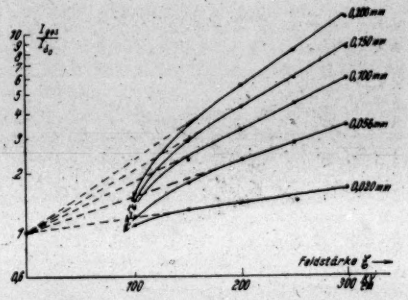

Fig. 15. $\log \frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}}$ in Abhängigkeit von der Feldstärke bei konstanter Elektrodenentfernung.

$J = 4{,}3 \cdot 10^{-14}$ A. Demnach ist der Anstieg des Stromes vom Sättigungsgebiet bis zur Feldstärke E_0 allein auf Trägererzeugung an der Elektrode zurückzuführen und somit die auf Seite 96 ausgesprochene Vermutung bestätigt. Wie aus der Gleichung

$$\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = e^{(m-m_0)E}$$

hervorgeht, muß die Neigung der Kurven $\lg \frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = f(\delta)$ gleich der Differenz $m - m_0$ sein, und zwar in dem Gebiet, wo die Messungen mit den exponentiellen Kurven übereinstimmen.

Fig. 16 zeigt die Abhängigkeit der aus der Fig. 15 graphisch gewonnenen Werte und zum Vergleich die aus der Kurve $m = f(\delta)$ errechneten Werte in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Damit ist auch die Aussage, daß die Zunahme von m mit dem Elektrodenabstand ein Maß

für die Volumenionisation darstellt, bestätigt worden.

Dividiert man die Größe $m - m_0$ durch den Abstand δ, so erhält man

$$c_v' = \frac{m - m_0}{\delta} = c - c_0 .$$

Hierin bedeutet c_0 den Exponentialkoeffizienten der Stromspannungscharakteristiken, die sich bei Vorhandensein eines reinen Flächeneffektes ergeben würden und c den tatsächlich gemessenen Koeffizienten. Da c_0 in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand eine reine Hyperbel ergeben würde, so stellt die Größe $c_v = c - c_0$ die Abweichung von der reinen Hyperbelform dar. Der Verlauf dieser Größe c_v in Fig. 16 zeigt die auffällige Tatsache, daß bei sehr kleinen Abständen c_v einem konstanten Wert zustrebt. Das bedeutet also nichts anderes, als daß in diesem Gebiet die Zunahme der Ladungsträger im Volumen exponentiell erfolgt, daß also die Vorgänge der Anlagerung, Rekombination usw., die ja die Abweichung vom exponentiellen Verlauf bewirken, in diesem Gebiet keine Rolle spielen. Es ist ein Fall bekannt geworden, wo die Konstante c in Mineralöl über einen größeren Bereich eine völlige Unabhängigkeit zeigte[11]). Dort ergab sich eine exponentielle Zunahme des Stromes mit dem Elektrodenabstand bei konstanter Feldstärke über einen Bereich bis zu 6 mm. Derartige Fälle sind jedoch äußerst selten. Da, wie soeben nachgewiesen wurde, bei den vorliegenden Messungen in Heptan bei kleinen Abständen ein exponentieller Anstieg des Stromes mit Vergrößerung des Volumens erfolgt, können also in diesem Gebiet die Ionisierungszahlen α bei verschiedenen Feldstärken direkt ermittelt werden. Es ist

$$\log \frac{J_G}{J_{\delta_0}} = (m - m_0) \cdot E = (c - c_0) \cdot \delta \cdot E = c_v' \cdot \delta \cdot E .$$

Bei kleinen Elektrodenabständen ist nun c_v konstant. Demnach

$$\log \frac{J_G}{J_{\delta_0}} = \alpha \cdot \delta , \qquad \alpha = c_v' \cdot E .$$

α bedeutet hier die von einem an der Elektrode ausgehenden je cm Weglänge im Volumen durch Stoßionisation erzeugte Trägerzahl. Hierbei muß beachtet werden, daß die gemessenen Werte der Funktion

$$\frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = e^{(m - m_0) E}$$

nur bei Feldstärken über 150 kV/cm folgen. Demnach können die Werte für α, die auf Grund der hier angestellten Überlegung ermittelt wurden, nur in diesem Bereich gültig sein. Unterhalb der genannten Feldstärke müssen die tatsächlichen Werte bedeutend kleiner sein und bei $E_0 = 90$ kV/cm den Wert O erreicht haben, da hier Stoßionisation im Volumen nicht mehr stattfindet. Die Werte für α lassen sich andererseits auch aus der Neigung der Anfangstangenten der Kurven $\log \frac{J_{ges}}{J_{\delta_0}} = f(\delta)$ graphisch ermitteln. In Fig. 17 sind die graphisch und rechnerisch ermittelten Ionisierungszahlen in Abhängigkeit von der Feldstärke wiedergegeben. Die Übereinstimmung beider Werte in dem Bereich über 150 kV/cm ist recht gut. Man erhält übrigens die gleichen Werte für α, wenn man sie graphisch aus den Kurven $\log J = f(\delta)$ für $E =$ konstant aus der Neigung der Anfangstangenten ermittelt.

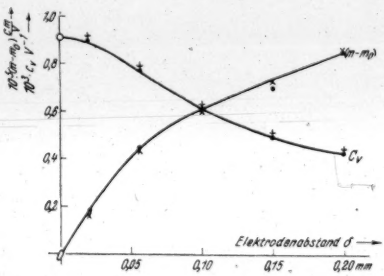

Fig. 16. a) $(m - m_0)$ in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. o = graphisch aus Fig. 16 ermittelt; × = aus $m = f(\delta)$ berechnet. b) $c_v' = \frac{m - m_0}{\delta} = f(\delta)$.

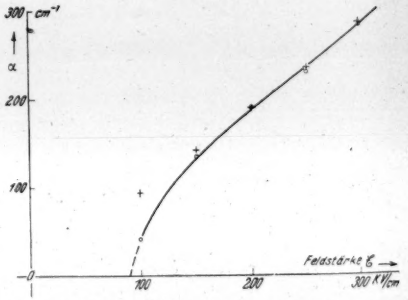

Fig. 17. Ionisierungszahl in Abhängigkeit von der Feldstärke. + = Berechnete Werte; o = aus den Anfangstangenten der Fig. 14 ermittelt.

11) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 853, 1932.

Der Verlauf von α mit der Feldstärke stimmt nicht mit dem in anderen Flüssigkeiten gemessenen Verlauf überein, da dort α mit der Feldstärke stärker als proportional zunahm. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß in diesen Flüssigkeiten doch nicht reine Volumenionisation vorlag, und somit eine Trennung in Volumen- und Flächenionisation wahrscheinlich zu einem anderen Ergebnis geführt hätte. Die starke Abnahme der Konstanten c mit wachsendem Elektrodenabstand deutet darauf hin, daß auch in diesen Flüssigkeiten ein starker Flächeneffekt vorliegt. Die Tatsache, daß in den zitierten Arbeiten die Messungen bei größeren Elektrodenabständen erfolgten, läßt vermuten, daß dort die Extrapolation auf $\delta = O$ zu weniger genauen Ergebnissen führte.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse haben gezeigt, daß die Untersuchung bei kleinen Abständen genauere Vorstellungen über den Stromleitungsmechanismus in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken bringen.

E. Zusammenfassung

1. In dielektrischen Flüssigkeiten ergibt die Vergrößerung des Elektrodenabstandes bei konstanten hohen elektrischen Feldern meistens eine Zunahme des Stromes. Nur in wenigen Fällen liegt eine völlige Unabhängigkeit vor. In der vorliegenden Arbeit wird ermittelt, wo der Sitz der Trägererzeugung, der für das Verhalten des Stromes maßgebend ist, zu suchen ist.

2. Die Ergebnisse wurden in Heptan nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen.
   a) Durch Messung der Stromspannungscharakteristik bei verschiedenen Elektrodenabständen.
   b) Durch Aufnahme der Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter mittlerer Feldstärke.
   Beide Verfahren ergaben die gleichen Abhängigkeiten.

3. Der Strom nimmt bei konstanter mittlerer Feldstärke mit dem Abstand zu, wobei die Zunahme mit wachsender Feldstärke größer wird.

4. Es lassen sich aus den gemessenen Strömen zwei verschiedene Anteile ableiten.
   a) Die an den Elektrodenflächen bei $\delta = O$ erzeugten Ladungsträger.
   b) Die im Volumen durch Stoßionisation erzeugten Ladungsträger.
   Der Anteil der Flächenionisation ist dabei der größere.

5. Die Flächenionisation nimmt exponentiell mit der Feldstärke zu. Die Volumenionisation setzt erst bei einer Grenzfeldstärke $E_0 = 90$ kV/cm ein und nimmt bei höheren Feldstärken gleichfalls exponentiell zu.

6. Es wurde festgestellt, daß die Abhängigkeit der Konstanten c der Stromspannungscharakteristik und der Konstanten m der Stromfeldstärkecharakteristik vom Elektrodenabstand durch den Stromleitungsmechanismus bedingt ist. Bei reiner Flächenionisation ist m vom Elektrodenabstand unabhängig und c nimmt mit wachsendem δ hyperbolisch ab. Bei reiner Volumenionisation hat m für $\delta = O$ den Wert O.

7. Im vorliegenden Falle wurden beide Stromanteile durch ein einfaches Verfahren getrennt und an Hand der Abweichungen der konstanten c und m vom Verlauf der reinen Volumen- bzw. Flächenionisation die Art des vorliegenden Stromleitungsmechanismus erörtert.

8. Die Ionisierungszahlen α lassen sich aus dem Verlauf von m bzw. c rechnerisch ermitteln, sowie aus den Anfangsneigungen der Kurven $\log J = f(\delta)$ bei $E =$ konstant bestimmen. Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren erhaltenen Werte ist bei höheren Feldstärken befriedigend. α nimmt bei höheren Feldstärken proportional mit E zu.

Herrn Professor Nikuradse möchte ich für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Berlin, Mai 1942.

(Eingegangen 28. Juli 1942)

Über Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit

Von K. Wieghardt

1. A. Klemm [1] hat zur theoretischen Erklärung der Kataphorese von Gasblasen einen Ansatz von J. Boussinesq für die Oberflächenspannung S benutzt, wonach sich diese aus dem gewöhnlichen, statischen Anteil f und einem dynamischen Anteil zusammensetzt, der proportional zur Dilatationsgeschwindigkeit $\frac{\partial u}{\partial x}$ der flüssigen Oberfläche angenommen wird:

$$S = f + e\frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (1)$$

Für die so eingeführte „Oberflächenzähigkeit" e findet A. Klemm durch Vergleich seiner theoretischen Ergebnisse mit Versuchen von Th. Alty [2] an Luftblasen in destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur den Wert $e = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ dyns/cm. Da für Wasser $f = 72$ dyn/cm beträgt, spielt demnach die dynamische Oberflächenspannung unter normalen Bedingungen keine große Rolle.

Von Einfluß könnte sie aber, abgesehen von der Kataphorese, auch für die Dämpfung von Kapillarwellen sein. A. Klemm untersuchte daher in einer anderen Arbeit [3] die Wirkung der Oberflächenzähigkeit auf sehr kurze Kapillarwellen, wobei im Ansatz für S auch das zeitliche Abklingen der elastischen Spannungen in der gedehnten Oberfläche (Relaxation) mitberücksichtigt wurde[1]). Mit Hilfe von Abschätzungen auf Grund gewisser Arbeitshypothesen erhielt er für die Dämpfung dieser Kapillarwellen ganz andersartige Formeln als die bekannten, mit konstanter Oberflächenspannung $S = f$ berechneten [4].

Da seine Rechenmethoden keine ausreichende Durchsichtigkeit erkennen lassen, scheint es von Interesse zu sein, Kapillarwellen mit statischer und dynamischer Oberflächenspannung exakt zu berechnen (exakt im Rahmen der üblichen Linearisierung, d. h. Beschränkung auf kleine Amplituden). Um die Rechenarbeit nicht allzusehr anwachsen zu lassen, beschränken wir uns allerdings auf den Ansatz (1) für die Oberflächenspannung. Das bedeutet, daß wir die über den obigen linearen Ausdruck hinausgehenden Wirkungen der Relaxation nicht berücksichtigen, d. h. voraussetzen, daß die Relaxationszeit klein ist, verglichen mit dem Kehrwert der Wellenkreisfrequenz.

2. Wir untersuchen speziell fortschreitende, zweidimensionale Wellen auf einer sehr tiefen, zähen und schweren Flüssigkeit, deren Amplituden so klein sind, daß wir in den Gleichungen stets die quadratischen Glieder gegenüber den linearen vernachlässigen können. Infolge dieser Linearisierung können wir nachher die Formeln für die Frequenz und für die Dämpfung bzw. Halbwertszeit auch auf stehende Wellen anwenden, da wir uns diese durch Überlagerung entsprechender fortschreitender Wellen zusammengesetzt denken können. Ferner können wir wegen der Linearisierung eine komplexe Schreibweise benutzen; sowohl der Real- als auch der Imaginärteil sind dann Lösungen, die sich aber nur durch eine Phasenverschiebung um $\pi/2$ unterscheiden. Die Kontinuitätsgleichung erfüllen wir durch Einführen einer Stromfunktion, für die wir folgenden Ansatz machen:

$$\psi = (Ae^{\gamma y} + Be^{\alpha y}) e^{i(\omega t - \alpha x) - \beta t}. \qquad (2)$$

Dabei bedeuten: ω die Kreisfrequenz; $\alpha = 2\pi/\lambda$, λ die Wellenlänge; $\varphi = \omega t - \alpha x$ die Phase; β die Dämpfung; x die Koordinate längs der Oberfläche, $-y$ die Tiefe von der ruhenden Oberfläche $y = 0$ aus gemessen; t die Zeit; A, B und γ komplexe Konstanten. Zur direkten Berechnung stehender Wellen könnte im Ansatz (2) an Stelle von $e^{i(\omega t - \alpha x)}$ $\cos \alpha x$ geschrieben werden; die weitere Rechnung verliefe ganz analog. Die Geschwindigkeiten ergeben sich aus Gleichung (2) durch $u = \dfrac{\partial \psi}{\partial y}$ und $v = -\dfrac{\partial \psi}{\partial x}$. Der Ansatz (2) erfüllt im Inneren der Flüssigkeit dann die aus den linearisierten Navier-Stokesschen Gleichungen durch Elimination des Druckes erhaltene Beziehung: $\dfrac{\partial}{\partial t} \Delta \psi = \nu \Delta \Delta \psi$, wenn

$$i\omega - \beta = \nu(\gamma^2 - \alpha^2), \text{ also } \gamma = \sqrt{\alpha^2 + \frac{i\omega - \beta}{\nu}}. \qquad (3)$$

Dabei ist $\nu = \mu/\varrho$ gesetzt, mit μ = Zähigkeit und ϱ = Dichte der Flüssigkeit. Der Realteil von γ muß positiv gewählt werden, damit die Bewegung für große Tiefen ($y \to -\infty$) abklingt. Aus den Navier-Stokesschen Gleichungen ergibt sich noch durch Integration der Druck:

$$p = -i\varrho(i\omega - \beta) B e^{\alpha y} e^{i\varphi - \beta t} - \varrho g y, \qquad (4)$$

wo g die Schwerebeschleunigung ist. Die Gleichung der Oberfläche $\eta(x, t)$ findet man durch Integration der kinematischen Randbedingung $\dfrac{\partial \eta}{\partial t} = v(y = \eta)$, also linearisiert $= v(y = 0)$:

$$\eta = \frac{i\alpha}{i\omega - \beta}(A + B) e^{i\varphi - \beta t}. \qquad (5)$$

Schließlich erhalten wir die Bestimmungsgleichungen für β, ω, γ und A/B[2]) in Abhängig-

1) Herr Prandtl wünscht laut mündlicher Mitteilung hierzu folgendes zu bemerken:
In den Ausführungen von Herrn Klemm über das Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche halte ich es nicht für angängig, die Oberflächenzähigkeit und die Relaxation als zwei unabhängig nebeneinander wirkende Ursachen einzuführen, denn das, was man Zähigkeit nennt, ist selbst eine Folgeerscheinung der Relaxation und kommt durch das allmähliche Abklingen der von der Formänderung zunächst geweckten elastischen Spannungen zustande; die lineare Abhängigkeit von der Formänderungsgeschwindigkeit ergibt sich immer dann, wenn die Relaxationszeit kurz ist gegen die charakteristischen Zeiten des zu beobachtenden Vorgangs. Wenn dies in einem besonderen Fall nicht zutrifft und man deshalb die genaueren Formeln für die Relaxation verwenden will, so ist es nicht zulässig, noch nebenher eine „Zähigkeit" einzuführen.

2) Eine der beiden Konstanten A und B kann willkürlich gewählt werden.

keit von der Wellenlänge λ durch Aufstellen der Randbedingungen für den Druck und die Spannungen an der Oberfläche. Der Druck im Innern der Flüssigkeit ist an der Oberfläche (vgl. [4])

$$p(y=\eta) = -S\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2} + 2\mu\frac{\partial v}{\partial y}, \tag{6}$$

durch Einsetzen von Gleichung (2) und (5) folgt hieraus nach Linearisierung:

$$p(y=\eta) = \left\{\frac{i\alpha^3 f}{i\omega-\beta}(A+B) + 2i\mu\alpha(A\gamma+B\alpha)\right\} e^{i(\alpha x-\beta t)}. \tag{6a}$$

3. Infolge der dynamischen Oberflächenspannung wirkt auf ein Stück dx der Oberfläche eine Zugkraft $\frac{\partial S}{\partial x}dx = e\left.\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right|_{y=0} dx$. Dieser Zug muß durch die Schubspannung $\tau_{xy}dx$ im Innern kompensiert werden: $\frac{\partial S}{\partial x} = -\tau_{xy}$ (vgl. Fig. 1);

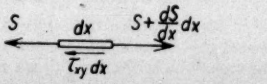

Fig. 1. Oberflächen- und Schubspannungen an der flüssigen Oberfläche.

dabei ist $\tau_{xy} = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)$. Setzen wir nun den Druck im Innern der Flüssigkeit nach Gleichung (4) für $y \to 0$ gleich dem $p(y=\eta)$ nach Gleichung (6a), und die Schubspannung τ_{xy} für $y \to 0$ gleich dem obigen Wert von $\frac{\partial S}{\partial x}$, so erhalten wir die folgenden zwei Gleichungen:

$$\alpha^3\frac{f}{\varrho}\left(1+\frac{B}{A}\right) + 2\nu\alpha^2\left(\frac{\gamma}{\alpha}+\frac{B}{A}\right)(i\omega-\beta) + \alpha g\left(1+\frac{B}{A}\right) + (i\omega-\beta)^2\frac{B}{A} = 0 \tag{7}$$

und

$$\alpha\left(\frac{\gamma}{\alpha}+\frac{B}{A}\right) + \frac{\mu}{e}\left(1+\frac{\gamma^2}{\alpha^2}+2\frac{B}{A}\right) = 0. \tag{8}$$

Zur weiteren Berechnung führen wir nun zunächst dimensionslose Größen ein. Für die Wellenlänge schreiben wir $l = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, mit $\lambda_0 = 2\pi\sqrt{\frac{f}{\varrho g}}$; λ_0 ist die Wellenlänge, bei der für $e = 0$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = \omega/\alpha = 2\pi\lambda\omega$ ein Minimum hat. Ist $\lambda < \lambda_0$, so spricht man von Kapillar-, wenn $\lambda > \lambda_0$, von Schwerewellen. Ferner treten die folgenden charakteristischen Dimensionslosen auf:

$$F = \frac{\mu}{e\alpha} = \frac{\mu}{2\pi e}\lambda \tag{9}$$

und

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{f}{\varrho\nu^2}\frac{1}{\alpha} + \frac{g}{\nu^2}\frac{1}{\alpha^3} \\ &= \frac{1}{2\pi}\frac{f\lambda_0}{\varrho\nu^2}(l+l^3) = E_1F + E_2F^3, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

mit $E_1 = \frac{f}{\varrho\nu^2}\frac{e}{\mu}$ und $E_2 = \frac{g}{\nu^2}\left(\frac{e}{\mu}\right)^3$.

Statt γ benutzen wir

$$\left.\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\gamma}{\alpha} = C + Di;\quad C > 0, \\ &\text{vgl. Bemerkung zu Gleichung (3).} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Eliminiert man aus Gleichung (7) und (8) B/A und mit Hilfe von Gleichung (3) auch $i\omega - \beta$, so ergibt sich mit den neuen Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned} &F(1+\Gamma)\left[E + (1+\Gamma^2)^2 - 4\Gamma\right] \\ &\quad + E - (1+\Gamma^2)(1-\Gamma^2)\Gamma = 0, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wobei nach Gleichung (10) $E = E_1F + E_2F^3$.

Aus diesen Gleichungen ist nun Γ als Funktion von F, d. h. von der Wellenlänge λ, zu berechnen. Gleichung (12) ist komplex; sie muß daher noch in Real- und Imaginärteil zerlegt werden, so daß zwei Gleichungen für C und D entstehen. Hat man für ein gegebenes λ diese beiden Hilfsgrößen berechnet, so wird nach Gleichung (3):

$$\omega = \nu\alpha^2\, 2CD \text{ und } \beta = \nu\alpha^2(1-C^2+D^2). \tag{13}$$

Zur besseren Veranschaulichung der nachfolgenden Ergebnisse definieren wir noch die Halbwertszeit:

$$t^* = \frac{\ln 2}{\beta} = \frac{\ln 2}{8\pi^2\nu}\lambda^2 T, \quad T = \frac{2}{1-C^2+D^2}. \tag{14}$$

Für sehr kleine λ bzw. für $C < C_*$ wird D imaginär und somit Γ reell. Physikalisch bedeutet dies, daß die vorgegebene Welle aperiodisch

gedämpft wird. In diesem Fall schreiben wir: $\Gamma = \text{reell} = c$, $0 < c < C_*$, und es wird:

$$\omega = 0, \quad \beta = \nu\alpha^2(1 - c^2), \quad T = \frac{2}{1 - c^2}. \tag{15}$$

4. Die Auflösung der Gleichung (12) ist im allgemeinen Fall mit endlicher Oberflächenzähigkeit e recht schwierig. Wir behandeln daher zunächst die Grenzfälle $e = 0$ und $e \to \infty$.

1. Grenzfall: $e = 0$.

Für Kapillarwellen ohne Oberflächenzähigkeit sind zwar bereits vollkommen ausreichende Näherungsformeln bekannt [4], wir müssen aber die exakte Lösung auch in unserer Schreibweise angeben, um die anderen Fälle damit vergleichen zu können.

Nach Gleichung (9) wird hier $F \to \infty$. Aus Gleichung (12) folgt dann, da $\Gamma = -1$ wegen Gleichung (11) auszuschließen ist:

$$E + (1 + \Gamma^2)^2 - 4\Gamma = 0,$$

und daraus

$$D = \sqrt{C^2 + 1} - 1/C, \quad E = 4C^4 + 4C^2 - 1/C^2; \tag{16}$$

ferner nach Gleichung (13):

$$\frac{\omega}{\nu\alpha^2} = 2\sqrt{C^4 + C^2} - C, \quad T = \frac{1}{1 - 1/2C}.$$

D verschwindet für $C_* = 0{,}68232$ und $E_* = 0{,}58129$. Für $c < C_*$ wird: $\omega = 0$, $E = 4c - (1 + c^2)^2$ und $t = \frac{2}{1 - c^2}$.

2. Grenzfall: $e \to \infty$

Physikalisch bedeutet dieser Grenzfall, daß die Oberfläche sich wie eine zwar biegsame, aber unausdehnbare Haut verhalten soll. Da aber die Oberfläche zum mindesten bei stehenden Wellen sich dauernd dehnen und zusammenziehen muß, erscheint die Annahme $e \to \infty$ zunächst sinnlos. Nach der nichtlinearisierten Gleichung (6) würden sich dann auch unendlich große Drucke ergeben, wenn nicht die Amplitude a der Wellen so klein wäre, daß $ea\frac{\nu\alpha^3}{f}$ endlich bliebe. Wie aber die numerischen Ergebnisse für endliches e zeigen, werden die Zahlenwerte des Grenzfalls $e \to \infty$ rechnerisch sehr schnell erreicht, wenn e zwar verhältnismäßig groß, aber noch endlich ist. So würde man z. B. bei Wasser für $\lambda = 0{,}01$ cm mit $e > 10^{-2}$ dyn s/cm bereits fast dieselben Zahlen erhalten wie für $e \to \infty$. Durch diesen rechnerischen Grenzübergang ergeben sich demnach die Lösungen für endliche, aber verhältnismäßig große Oberflächenzähigkeiten.

Für $e \to \infty$ wird $F = 0$, und nach Gleichung (12): $E = (1 + \Gamma)(1 - \Gamma^2)\Gamma$. Zerlegung in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\left.\begin{aligned} D &= \sqrt{\frac{4C^3 + 3C^2 - 2C - 1}{4C + 1}}, \\ E &= \frac{8C^2(C + 1)(2C - 1)(2C + 1)^2}{(4C + 1)^2}; \\ \frac{\omega}{\nu\alpha^2} &= 2C\sqrt{\frac{4C^3 + 3C^2 - 2C - 1}{4C + 1}} \text{ und} \\ T &= \frac{4 + 1/C}{C + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

D verschwindet für $C_* = 0{,}64040$ und $E_* = 0{,}61976$. Für $c < C_*$ wird: $\omega = 0$, $E = c + c^2 - c^3 - c^4$ und $T = \frac{2}{1 - c^2}$.

3. Allgemeiner Fall: $0 < e < \infty$

In den beiden behandelten Grenzfällen konnten E, das, abgesehen von Materialkonstanten, nur von der Wellenlänge λ abhängt, ω und T durch die eine Hilfsgröße C allein ausgedrückt werden. Für endliche e ist das nicht mehr möglich, wodurch die numerischen Rechnungen wesentlich komplizierter werden. Gleichung (12) ergibt zerlegt und nach F aufgelöst:

$$\left.\begin{aligned} F &= -\frac{E + A_2}{(1 + C)(E + A_1) - A_3 D} \\ &= -\frac{A_4}{D(E + A_1) + (1 + C)A_3}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

mit den Abkürzungen:

$A_1 = \gamma_4 + 2\gamma_2 + 4\gamma_1 + 1$, $A_2 = \gamma_4 + \gamma_3 - \gamma_2 - \gamma_1$,
$A_3 = \delta_4 + 2\delta_2 - 4\delta_1$, $A_4 = \delta_4 + \delta_3 - \delta_2 - \delta_1$;

und $\Gamma^n = (C + Di)^n = \gamma_n(C, D) + i\delta_n(C, D)$.

Zur Auflösung von Gleichung (18) nehmen wir nun zunächst ein festes C an. Die Größenordnung der zugehörigen Wellenlänge kann aus den E-Werten für die beiden Grenzfälle ($e = 0$ und $e \to \infty$) abgeschätzt werden. Dann muß noch ein D, das etwas größer als C ist, angenommen werden und damit die γ_n, δ_n, $A_1 \ldots A_4$ und aus Gleichung (18) E und F berechnet werden. E ergibt sich dabei aus einer quadratischen Gleichung; wird bei festem C D zu groß gewählt, so wird E imaginär, und man muß die Rechnung mit einem kleineren $D > C$ wiederholen. Nach der Bestimmung von $E > 0$ und $F > 0$ kann man Gleichung (10) für eine bestimmte Flüssigkeit als kubische Gleichung für e auffassen. Man erhält dann eine reelle Wurzel und

hat somit $e(C, D)$ ermittelt. Bei vorgegebenem e und fest gewähltem C ist nun D so lange zu verändern, bis man für das gegebene e interpolieren kann. Fig. 2 zeigt das Ergebnis einer solchen Rechnung für Wasser mit $f/\varrho = 72$ cm³/s²

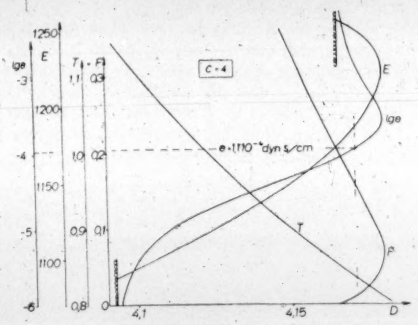

Fig. 2. Berechnungsbeispiel für Wasser mit endlicher Oberflächenzähigkeit; $C = 4$, Wellenlänge $\lambda \approx 0{,}01$ cm.

$\varrho = 1$ g/cm³, $\nu = 0{,}01$ cm²/s, $g = 981$ cm/s² für $C = 4$, was einer sehr kleinen Wellenlänge von etwa 0,01 cm entspricht. Wie man sieht, ändern sich E und T nur noch sehr wenig, wenn $e > 0{,}01$ dyn s/cm. Aus dem Kurvenverlauf ist ferner zu erkennen, daß die Halbwertszeit nicht immer mit wachsender Oberflächenzähigkeit abnehmen muß; denn bei e zwischen 10^{-3} und 10^{-4} ergibt sich hier ein Minimum für T, wenn man T als Funktion von e betrachtet.

5. Die Rechenergebnisse für die beiden Grenzfälle sind in Fig. 3 aufgetragen. Für die jeweilige

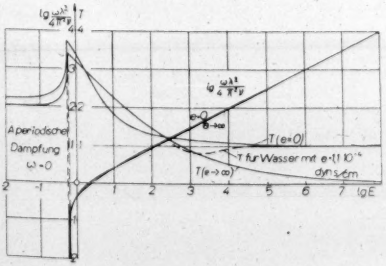

Fig. 3. Kreisfrequenz ω und Halbwertszeit t^* von Wellen kleiner Amplitude auf Flüssigkeiten mit Oberflächenzähigkeit e abhängig von der Wellenlänge. $E = \frac{f}{\varrho \nu^2}\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{g}{\nu^2}\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3$, f statische Oberflächenspannung, ϱ Dichte, ν kinematische Zähigkeit, g Schwerebeschleunigung, λ Wellenlänge; ω Kreisfrequenz, Halbwertszeit $t^* = \frac{\ln 2}{8\pi^2\nu}\lambda^2 T$.

Flüssigkeit kann man bei gegebener Wellenlänge E berechnen und aus dem Bild die zugehörige dimensionslose Frequenz und die Halbwertszeit ablesen. Der Einfluß der Oberflächenzähigkeit auf die Frequenz ist nur gering. Für $E < 0{,}5813$ bei $e = 0$ bzw. $E < 0{,}6198$ bei $e \to \infty$ ergibt sich aperiodische Dämpfung einer wellenförmig vorgegebenen Oberfläche. Die T-Kurven für $e = 0$ und $e \to \infty$ schneiden sich, so daß es ein Gebiet gibt, in dem die Oberflächenzähigkeit die Dämpfung verringert, während sie sie im allgemeinen erwartungsgemäß verstärkt. Ferner ist auch der

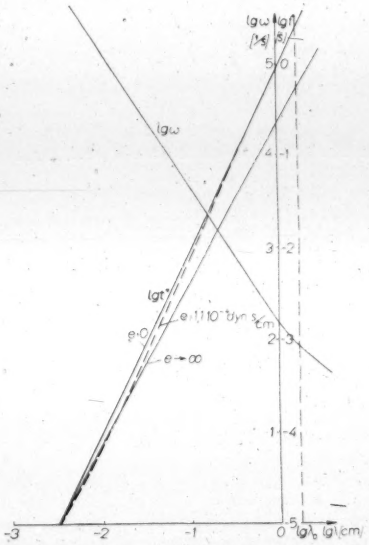

Fig. 4. Kreisfrequenz und Halbwertszeit für Kapillarwellen auf Wasser.

T-Verlauf für Wasser mit einer endlichen Oberflächenzähigkeit eingetragen, und zwar für $e = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ dyn s/cm, welchen Wert A. Klemm [1] aus der Untersuchung der Kataphorese abgeleitet hat. Die Halbwertszeit wird durch diese Oberflächenzähigkeit maximal erniedrigt bei den Wellenlängen $\lambda = 0{,}01 \div 0{,}03$ cm, und zwar um rund 27 Proz., bezogen auf den Fall $e = 0$. Es zeigt sich, daß bei endlichem e T auch etwas außerhalb des von den Kurven für $e = 0$ und $e \to \infty$ begrenzten Streifens liegen kann, wie bereits bei Fig. 1 erwähnt wurde.

In Fig. 4 sind speziell für Wasser über dem Logarithmus der Wellenlänge in cm, die Logarithmen der Kreisfrequenz pro s und der Halbwertszeit in s für das Gebiet der Kapillarwellen

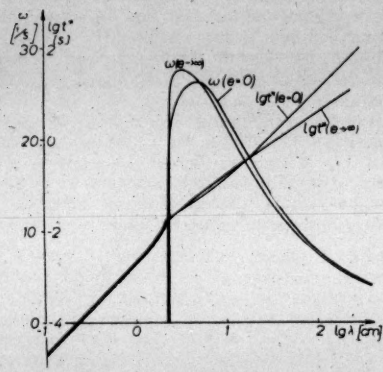

Fig. 5. Kreisfrequenz und Halbwertszeit für Wellen auf Rhizinusöl.

aufgetragen. Als Beispiel für eine sehr zähe Flüssigkeit behandelt Fig. 5 Wellen auf Rhizinusöl mit $f/\varrho = 36\ \mathrm{cm^3/s^2}$ und $\nu = 9{,}73\ \mathrm{cm^2/s}$. Hier können erst bei $\lambda > 2{,}2$ cm Wellen auftreten, und zwar sind es dann gleich Schwerewellen, da $\lambda_0 = 1{,}21$ cm ist.

6. Um den Einfluß der Oberflächenzähigkeit zu veranschaulichen, berechnen wir noch die Verteilung der horizontalen Geschwindigkeitskomponente u und der Dissipationsfunktion Φ über der Tiefe $-y$. Wenn man B/A aus den Gleichungen (7) und (8) ermittelt und in Gleichung (2) und (5) einsetzt, so wird:

$$\left.\begin{aligned} u &= A\alpha\left\{\Gamma e^{\Gamma H} - \frac{\Gamma + F(1+\Gamma^2)}{1+2F}\, e^{H}\right\} e^{i\varphi-\beta t}, \\ &\text{mit } H = \alpha y \\ \text{und}\quad \eta &= -\frac{iA}{\nu\alpha}\,\frac{1+F(1+\Gamma)}{(1+2F)(1+\Gamma)}\, e^{i\varphi-\beta t}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Wir wollen weiterhin mit den Realteilen u_R und η_R rechnen und wählen die willkürliche Konstante A so, daß $\eta_R = a\sin\varphi$ wird, wobei $a \sim e^{-\beta t}$. Es muß dazu $A = a\nu\alpha\, e^{\beta t}\dfrac{(1+2F)(1+\Gamma)}{1+F(1+\Gamma)}$ gesetzt werden. Dann berechnet sich u_R zu:

$$\frac{u_R}{a\nu\alpha^2} = k e^{CH}\cos(\varphi + DH + \psi_1) + e^{H} m \sin(\varphi - \psi_2), \tag{20}$$

mit den Abkürzungen:

$$k^2 = K^2 + L^2, \quad K = \frac{1+2F}{F}\left\{C + \frac{[F(C+1)+1]C + FD^2}{[F(C+1)+1]^2 + F^2D^2}\right\}$$

$$L = \frac{1+2F}{F}\left\{D - \frac{D(1+F)}{[F(C+1)+1]^2 + F^2D^2}\right\}$$

$$m^2 = M^2 + N^2, \quad M = 1 + C^2 - D^2 + \frac{[F(C+1)+1](C-1) + FD^2}{[F(C+1)+1]^2 + F^2D^2}$$

$$N = 2CD + \frac{D(1+2F)}{[F(C+1)+1]^2 + F^2D^2}$$

$$\sin\psi_1 = L/k\,, \quad \cos\psi_1 = K/k\,; \quad \sin\psi_2 = M/m\,, \quad \cos\psi_2 = N/m\,.$$

Die Dissipationsfunktion gibt an, welche Energiemenge pro Volumen- und Zeiteinheit an einer Stelle in Wärme umgewandelt wird. Für zweidimensionale Strömungen gilt

$$\Phi = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + 4\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2.$$

Aus u_R nach Gleichung (20) und $v_R = -\int \dfrac{\partial u_R}{\partial x}\,dy$ ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Phi_R}{\mu a^2\nu^2\alpha^6} &= k^2 e^{2CH}\{f(H)^2 + 4\sin^2(\varphi + DH + \psi_1)\} \\ &+ 4mke^{(C+1)H}\{f(H)\sin(\varphi-\psi_2) - 2\sin(\varphi+DH+\psi_1)\cos(\varphi-\psi_2)\} + 4m^2e^{2H} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

mit

$$f(H) = -\sqrt{C^2+D^2}\sin(\varphi + DH + \psi_1 - \psi_3) + \frac{1}{\sqrt{C^2+D^2}}\sin(\varphi + DH + \psi_1 + \psi_3)$$

und

$$\sin\psi_3 = C/\sqrt{C^2+D^2}\,, \quad \cos\psi_3 = D/\sqrt{C^2+D^2}\,.$$

Die mittlere Dissipation wird durch Integration über die Phase erhalten:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\overline{\Phi_R}}{\mu a^2\nu^2\alpha^6} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\Phi_R}{\mu a^2\nu^2\alpha^6}\,d\varphi = k^2 e^{2CH}\left\{\frac{1}{2}(C^2+D^2)+\frac{1}{2}\frac{1}{C^2+D^2}-\cos 2\psi_3+2\right\}\\ +4mke^{(C+1)H}\left\{-\frac{1}{2}\sqrt{C^2+D^2}\cos(\psi_1+\psi_2-\psi_3+DH)\right.\\ \left.+\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{C^2+D^2}}\cos(\psi_1+\psi_2+\psi_3+DH)-\sin(\psi_1+\psi_2+DH)\right\}+4m^2e^{2H}.\end{aligned}\right\}\quad(22)$$

Mit diesen Formeln wurden die u_R- und $\overline{\Phi_R}$-Verteilungen von Kapillarwellen auf Wasser bei einer sehr kleinen Wellenlänge von $\lambda = 0{,}010$ cm über der Tiefe an der Stelle $\varphi = \omega t - \alpha x = \pi/2$ (Wellenberg) ausgerechnet und in den Figuren 6 und 7 aufgetragen. Die Oberflächenzähigkeit Dämpfung in unsere übergehen. Dagegen erhält er für stehende Kapillarwellen ein Abklingen der Amplitude a nach folgendem Gesetz: $\frac{\partial a}{\partial t} \sim a^3$; bei fortschreitenden Wellen soll ferner die Dämpfung kleiner sein als bei stehenden. Nach der

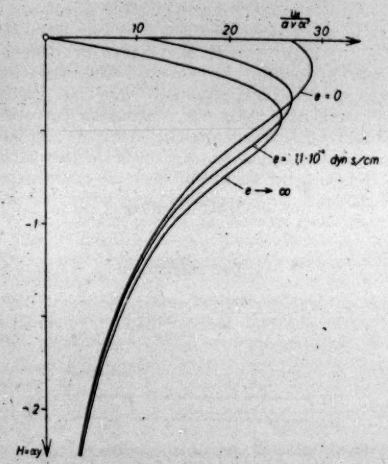

Fig. 6. Geschwindigkeitsprofile von Kapillarwellen auf Wasser bei $\lambda = 0{,}010$ cm und $\varphi = \omega t - \alpha x = \pi/2$ (Wellenberg); y = Oberflächenabstand.

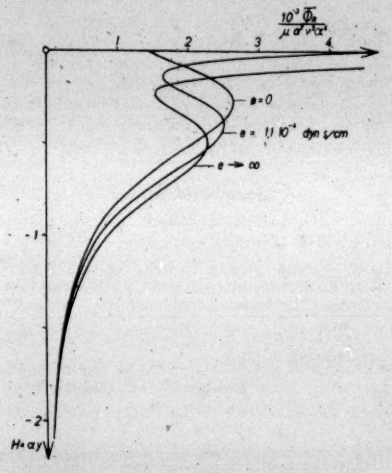

Fig. 7. Verteilung der mittleren Dissipation von Kapillarwellen auf Wasser bei $\lambda = 0{,}010$ cm; y = Oberflächenabstand. (Bei $e \to \infty$ erreicht $\frac{10^{-8}\overline{\Phi_R}}{\mu a^2 \nu^2 \alpha^6}$ an der Oberfläche $y = 0$ den Wert 13,41.)

hemmt die Bewegung direkt an der Oberfläche [für $e \to \infty$ wird $u\,(y=0) \to 0$]. Dadurch wird dort $\frac{\partial u}{\partial y}$ vergrößert, so daß die Dissipation für $e = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ dyn s/cm und $e \to \infty$ ihren größten Wert an der Oberfläche selbst erreicht. In einer Tiefe von $^3/_4$ Wellenlängen sind die Geschwindigkeiten bereits auf rund $^1/_{100}$ ihres Maximalwertes abgeklungen.

7. Zum Vergleich unserer Ergebnisse mit der Näherungsrechnung von A. Klemm [3] ist folgendes zu bemerken. Für sehr kleine Relaxationszeiten $1/k_1 \ll 1/\omega$ müßte seine Formel für die obigen Rechnung gilt aber auch bei Flüssigkeiten mit Oberflächenzähigkeit dasselbe Dämpfungsgesetz für stehende wie für fortschreitende Wellen: $\frac{\partial a}{\partial t} \sim a$, also $a \sim e^{-\beta t}$. Allerdings beschränkt sich A. Klemm auf sehr kurze Wellen, bei denen also ω groß ist, so daß der zum Vergleich erforderliche Übergang zu kleinen Relaxationszeiten $1/k_1 \ll 1/\omega$ den Gültigkeitsbereich seiner Annahmen vielleicht überschreitet.

Meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor Dr. L. Prandtl, verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es werden zweidimensionale Wellen kleiner Amplitude einer zähen, tiefen Flüssigkeit mit Oberflächenzähigkeit untersucht; wobei für die Oberflächenspannung der erweiterte Ansatz $S = f + e\frac{\partial u}{\partial x}$ benutzt wird. Nach Behandlung der Grenzfälle $e = 0$ und $e \to \infty$ werden für endliche e Gleichungen zur numerischen Berechnung der Frequenz und der Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Durchgeführt wird diese Rechnung für Wasser mit $e = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ dyn s/cm; die Halbwertszeit wird hier bei gewissen sehr kleinen Wellenlängen maximal um rund 27 Proz., bezogen auf den Fall $e = 0$, erniedrigt. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Oberflächenzähigkeit auf die Strömung werden in einem Beispiel die Verteilungen der horizontalen Geschwindigkeitskomponente und der Dissipationsfunktion für verschiedene e graphisch wiedergegeben.

Literaturverzeichnis

1) A. Klemm, Physik. Zeitschr. **39**, 783, 1938.
2) Th. Alty, Proc. Roy Soc. London (A) **106**, 315, 1924.
3) A. Klemm, Physik. Zeitschr. **40**, 483, 1939.
4) H. Lamb, Hydrodynamik, 2. Auflage der deutschen Übersetzung, 1931, S. 708f.

Göttingen, Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung.

(Eingegangen 25. November 1942)

Starkeffekt und begleitende Doppelbrechung an der Natrium-Hyperfeinstruktur

Von Fritz Gabler

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien

Mit Tafel V

1. Allgemeines

Eine vorläufige Mitteilung berichtete vor kurzem[1]) über den inversen Starkeffekt der Hyperfeinstruktur von Natrium. In der vorliegenden Mitteilung folgt eine zusammenfassende Darstellung dieser Untersuchungen und ihrer Ergebnisse hinsichtlich des Starkeffektes und seiner Begleiterscheinung, der elektrischen Doppelbrechung in der Umgebung der Absorptionslinien.

Größte Linienschärfe und starkes elektrisches Feld sind die Bedingungen für die Beobachtbarkeit beider Effekte; sie sind in der Atomstrahlmethode verwirklicht. Diese wurde nahezu gleichzeitig (und voneinander unabhängig) erst von Kopfermann[2]) und dann von mir[3]) für den vorliegenden Zweck entwickelt und hat sich als höchst leistungsfähig erwiesen.

Das erforderliche Auflösungsvermögen vermittelt ein Fabry-Perot-Etalon in Verbindung mit einem Zeißschen Dreiprismenspektrograph als Vorzerleger. Als Lichtquelle fungierte eine handelsübliche Osram-Natriumspektrallampe. Durch passende Belastung läßt sich die Linienbreite bis zum Ineinanderfließen benachbarter Ordnungen (Interferenzringe) steigern, ohne daß Selbstumkehr eintritt. Man beobachtet dann die vom Atomstrahl herrührende Absorption auf einem „Pseudokontinuum" mit nur wenig schwankender Intensität. Immerhin darf man diese Schwankungen nicht übersehen, so daß Schätzungen der Absorptionslinienintensitäten etwas unsicher ausfallen. Auch die quantitative Erfassung der Doppelbrechung leidet, wie wir noch sehen werden, an dem gleichen Übel.

2. Der Starkeffekt

Die Quantentheorie liefert für die Aufspaltung der D-Linien-Terme ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur (Hfs.) das folgende Bild

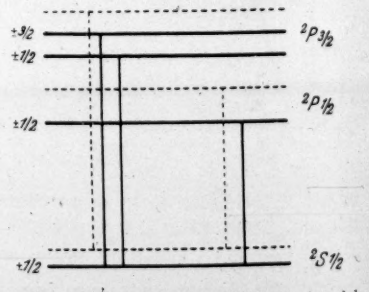

Fig. 1. Aufspaltungsschema der D-Linien im elektrischen Feld (links D_2, rechts D_1).

(vgl. Fig. 1): $^2P_{1/2}$ und $^2S_{1/2}$ werden im elektrischen Feld in der gleichen Richtung, aber um verschiedene Beträge verschoben; das gibt eine

1) F. Gabler, Naturwiss. **31**, 42, 1943.

2) H. Kopfermann und L. Jenckel, Zeitschr. f. Phys. **114**, 145, 1941.
3) F. Gabler, Physik. Zeitschr. **42**, 67, 1941.

„Rotverschiebung" der D_1-Linie ohne Aufspaltung in polarisierte Komponenten. Der $^2P_{3/2}$-Term hingegen spaltet zweifach auf, was eine stärker verschobene π-Komponente und eine schwächer verschobene σ-Komponente verursacht. Die Berücksichtigung der Hfs. von D_1 und D_2, die mit den hier verfügbaren Mitteln in je ein Dublett aufgelöst werden[4]), läßt bei D_1 einfach eine Verdoppelung der Erscheinung voraussehen. Bei oberflächlicher Betrachtung wäre an D_2 diese Verdoppelung ohne weitere Komplikation zunächst nur für kleine Feldstärken zu erwarten, während man bei stärkeren Feldern, wenn nämlich die Aufspaltungsbilder beider Dublettkomponenten einander nahekommen oder sich gar überschneiden, einen elektrischen Verwandlungseffekt vermuten möchte. Es sei indes schon hier bemerkt, daß eine solche Erscheinung nicht eintritt, es also auch an D_2 bei reiner Verdoppelung durch die Hfs. bleibt[5]). Dieser Sachverhalt läßt sich auch theoretisch herleiten. Diesbezügliche quantenmechanische Rechnungen stehen am hiesigen Institut vor dem Abschluß, doch will ich ihrer Veröffentlichung (demnächst in den „Naturwissenschaften") nicht vorgreifen.

3. Die begleitende Doppelbrechung

Der summarische Nachweis dieses in der Umgebung der Absorptionslinien erscheinenden Phänomens ist nicht besonders schwierig und bereits beschrieben worden[6]). Hingegen wird hier zum erstenmal der Versuch unternommen, die auf einen sehr engen Frequenzbereich beschränkte Erscheinung in Analogie zum (magnetischen) Voigt-Effekt nach Wellenlängen aufzulösen. Da die Halbschattenverfahren aus naheliegenden Gründen ausscheiden, kommt hierfür wohl nur die Methode der gekreuzten Nicols in Frage: alle jene Wellenlängen, bei denen Doppelbrechung (und damit Aufhellung des Gesichtsfeldes) eintritt, erscheinen im Etalon als helle Interferenzringe. Leider liefert dieses so einfache Verfahren zum Teil nur qualitative Ergebnisse. Wohl gibt die Stärke der Aufhellung (nach Berücksichtigung der Schwärzungskurve der photographischen Platte) ein Maß für die Doppelbrechung; doch ist wegen des Pseudokontinuums die Ausgangsintensität für verschiedene Wellenlängen verschieden und die genaue Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint allzu verwickelt. Immerhin gestattet die Methode eine Überprüfung der Rechnung aus der Lage der Extremwerte der Doppelbrechung.

Die Theorie der Dispersion liefert für den Brechungsexponenten n in der Umgebung einer Absorptionslinie der Wellenzahl ν_0 den Wert

$$n = n_0 - p\,\frac{\nu - \nu_0}{4(\nu - \nu_0)^2 + \nu'^2}, \qquad (1)$$

worin n_0 der Brechungsindex der Substanz an der Stelle ν_0 wäre, wenn der Absorptionsstreifen fehlen würde[7]). ν' bedeutet eine Dämpfungskonstante und p eine für das Folgende belanglose Materialkonstante (welche die unveränderlich gehaltene Dampfdichte im Atomstrahl enthält). Bei Aufspaltung der Absorptionslinie im elektrischen Feld in π- und σ-Komponenten sind im allgemeinen die zugehörigen Werte n_π und n_σ für gleiche Wellenzahlen voneinander verschieden. Ihre Differenz $n_\pi - n_\sigma$ stellt ein Maß für die Phasendifferenz zwischen π- und σ-Welle dar. Kennt man die Lage der Absorptionslinien im elektrischen Feld (Stark-Komponenten), so berechnet man leicht die Dispersion der Doppelbrechung, wie dies weiter unten geschehen wird.

4. Meßanordnung

Fig. 2 gibt das Grundsätzliche der Meßanordnung wieder. Die Lichtquelle L mit Kondensor K beleuchtet den Kondensatorspalt A der Atomstrahlapparatur, der seinerseits vom Objektiv O auf den Spalt S eines Spektrographen abgebildet wird. Zwischen Kollimator und Prismensatz dieses Vorzerlegers steht das Fabry-Pérot-Etalon (Plattendurchmesser 60 mm, Plattendistanz 30 mm). Das theoretische Auflösungsvermögen betrug bei sehr dichter Verspiegelung

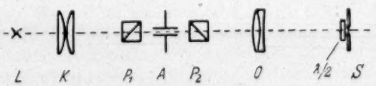

Fig. 2. Grundsätzlicher Aufbau der Meßanordnung.

(Reflexionsvermögen etwa 90 Proz.) ungefähr 2,650000[8]). Ein Glansches Prisma P_1 großer Öffnung dient bei den Starkeffektaufnahmen zur Trennung der Polarisationszustände, während es mit einem zweiten, P_2, kombiniert, bei der Untersuchung der Doppelbrechung Verwendung findet.

4) Vgl. K. W. Meißner und K. F. Luft, Ann. d. Phys. (5) **28**, 667, 1937.

5) H. Kopfermann, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **3**, 51, 1942.

6) Vgl. Fußnote 3 und H. Kopfermann und R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **78**, 659, 1925.

7) W. Voigt, Elektro- und Magnetooptik. B. G. Teubner, Leipzig 1908. S. 112.

8) Nach einer von W. H. J. Childs (Journ. Scient. Instr. **3**, 96, 128, 1926) angegebenen Formel berechnet. Dieser Autor erwähnt jedoch selbst, daß das wirklich erreichbare Auflösungsvermögen unter Umständen nur etwa $^1/_3$ des theoretischen beträgt.

Unmittelbar vor dem Spektrographenspalt befindet sich ein $\lambda/2$-Plättchen aus Glimmer, dessen optische Achse in der Spaltebene, aber unter $\pi/8$ gegen die Spaltrichtung geneigt liegt. Diese Anordnung, die einen Sonderfall eines von Cabannes angegebenen Verfahrens darstellt[9]), macht die polarisierende Wirkung des Spektrographen unschädlich, welche das Intensitätsverhältnis von π- zu σ-Komponenten fälscht. Cabannes verwendet eine unter dem Winkel φ orientierte Platte der Phasendifferenz δ, die sowohl die parallel als auch die senkrecht zur Spaltrichtung polarisierten Anteile in je eine elliptisch polarisierte Schwingung verwandelt, deren π- und σ-Komponenten gleich groß sind. Es werden dann beide elliptischen Schwingungen in gleicher Weise geschwächt, das Intensitätsverhältnis bleibt also erhalten. Die Bedingung, welche φ und δ erfüllen müssen, läßt sich leicht ermitteln: die Intensität der aus der Kristallplatte austretenden elliptischen Schwingung in einer Richtung, die mit der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes den Winkel ε einschließt, ist[10])

$$I = \tfrac{1}{2}\,[1 + \cos 2\varphi \cos 2(\varepsilon - \varphi) - \sin 2\varphi \sin 2(\varepsilon - \varphi)\cos\delta]\,.$$

In unserem Fall sollen also die Intensitäten für die Richtungen $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = \pi/2$ gleich sein. Daraus ergibt sich

$$\sin^2\frac{\delta}{2}\cdot\sin^2 2\varphi = \frac{1}{2}\,,$$

weshalb immer $\pi/2 \leqq \delta \leqq \pi$ sein muß. Wenn eine $\lambda/2$-Platte zur Verfügung steht, wird einfach, wie schon bemerkt, $\varphi = \pi/8$, und die Schwingungen bleiben linear polarisiert. (Wegen der Dispersion der Doppelbrechung im Glimmer ist das Cabannessche Verfahren in Strenge nur für eine einzige Wellenlänge, praktisch für einen verhältnismäßig engen Wellenlängenbereich anwendbar. Soll die Korrektur in einem ausgedehnteren Spektralgebiet erfolgen, so empfiehlt sich die Benützung des sogenannten Hanle-Keiles[11]).)

Die Atomstrahlapparatur ist schematisch in Fig. 3 gezeichnet. In einer Glaskugel von etwa 10 cm Durchmesser ist der Kondensator, in dem das Feld erzeugt wird, am Gewinde S in einem (in der Figur rechts gezeichneten) Schliffansatz gehalten. Zwei passend gestaltete Messingteile T tragen die eigentlichen Kondensatorplatten vom Ausmaß 15 × 20 mm, deren vorzüglich ebene Oberflächen zur Ausschaltung von Reflexionen, die bei der Untersuchung der Doppelbrechung stören, geschwärzt sind. Die Plattendistanzierung, an die mit Rücksicht auf den in der Feldstärke quadratischen Effekt große Anforderungen gestellt werden, geschieht mit Hilfe von Glasstützen G auf folgende Weise: Man legt die Kondensatorplatten unter Zwischenlage einer planparallelen Glasplatte aufeinander, führt die Stützen durch die vorgesehenen Öffnungen ein und kittet sie in dieser Lage fest. Nach dem Erkalten entfernt man die Distanzierplatte und überzeugt sich durch einige Messungen unter

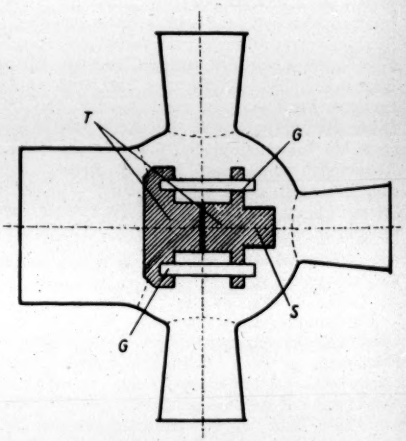

Fig. 3. Die Atomstrahlapparatur.

dem Mikroskop von der Parallelität der Kondensatorflächen. Die Hochspannungszuführung geschieht einerseits durch den der Halterung dienenden Ansatz, andererseits von oben her mittels Schliff über eine (in Fig. 3 nicht gezeichnete) Atomstrahlauffängerplatte mit Federkontakt. Der Atomstrahl selbst kommt von unten aus einem ebenfalls mit Schliff angesetzten, natriumbeschickten Rohr mit elektrischer Außenheizung. Entsprechende Blenden sorgen dafür, daß der Atomstrahl nur die für die Absorption im homogenen Teil des Feldes nötigen Abmessungen besitzt. Zwei in der Blickrichtung liegende Flanschansätze tragen spannungsfreie Abschlußplanglasplatten. Über das in der Fig. 3 nach links gerichtete weite Ansatzrohr (durch welches auch die Montierung des Kondensators erfolgt) ist der Apparat unmittelbar an die Hochvakuumpumpe angeflanscht. Eine eigene Vakuummeßeinrichtung erübrigt sich: die äußerst

9) J. Cabannes und A. Rousset, Ann. de phys. (10) **19**, 229, 1933.

10) Vgl. z. B.: F. Gabler und P. Sokob, Zeitschrift f. Instr.-Kunde **58**, 301, 1938.

11) W. Hanle, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **51**, 488, 1931.

scharfe Begrenzung des zu Resonanzstrahlung angeregten Atomstrahls und das ebenfalls scharfe Bild auf dem Strahlauffänger sind die beste Probe auf gutes Vakuum. Bei glatter Kondensatorplattenoberfläche ließen sich höchste Feldstärken auch ohne gesonderte Kühlung von Kondensator und Auffänger erzielen. Die Hochspannung, einem kontinuierlich regelbaren Röntgentransformator in Verbindung mit Glühventil und Glättungskondensator entnommen, wurde an einem Voltmeter nach Starke-Schroeder abgelesen.

Die photographischen Aufnahmen der Etalon-interferenzen wurden an einem Leißschen Komparator ausgemessen. Die Berechnung der Wellenzahldifferenzen aus den Ringdurchmessern mehrerer Ordnungen geschah nach dem Tolansky-Verfahren, wie es Ritschl übersichtlich dargestellt hat[12]).

5. Ergebnisse

A. Hyperfeinstruktur und Starkeffekt

Bei 30 mm Etalonplattendistanz sind die Linien D_1 und D_2 in je zwei Hfs.-Komponenten von $D_1 = 0{,}0613\ \mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $D_2 = 0{,}0567\ \mathrm{cm}^{-1}$ Abstand aufgelöst. Fig. 4 gibt dies in etwa 20facher Vergrößerung einer Originalaufnahme wieder. Bei beiden Linien sind die längerwelligen Hfs.-Komponenten die stärkeren.

Um das Verhältnis der Absorptionslinien bei möglichst hohen Feldstärken studieren zu können, steigert man die Dampfdichte zwischen den Kondensatorplatten, also die Atomstrahlintensität, nicht weiter als unbedingt zur deutlichen Erkennbarkeit der Absorption nötig. Es konnten Feldstärken bis zu 450 kV/cm bei einem Kondensatorplattenabstand von 0,44 mm erreicht und während mehr als einer Stunde (der Expositionszeit zur Aufnahme der Doppelbrechung) aufrecht erhalten werden. Gelegentliche Überschläge werden durch einen in die Hochspannungszuführung gelegten Hochohmwiderstand unschädlich gemacht.

Die Linie D_1 verhält sich im elektrischen Feld ganz so wie vorausgesehen (vgl. Abschnitt 2): beide Hfs.-Komponenten werden, ohne aufzuspalten, um gleiche Beträge

$$\mu = 0{,}0076 \cdot F^2\ \mathrm{cm}^{-1}$$

nach langen Wellen hin verschoben, wobei die Feldstärke F in 100 kV/cm einzusetzen ist. Die Proportionalität mit F^2 bleibt bis zu den höchsten verwendeten Feldstärken aufrecht.

Komplizierter liegen die Dinge bei D_2. Hier spaltet jede Hfs.-Komponente in einen π- und zwei σ-Bestandteile auf. Von letzteren ist die schwache σ_2-Linie ebensoviel wie die π-, die starke σ_1-Linie dagegen nur um etwas mehr als ein Drittel dieses Betrages gegen Rot hin verschoben. Während es nach anfänglichen Messungen (vgl. die vorläufige Mitteilung, Fußnote 1) schien, als ob Aufspaltung und Verschiebung an den langwelligen Hfs.-Komponenten größer ausfielen als an den kurzwelligen, zeigten spätere, bei höheren Feldstärken gewonnene Ergebnisse, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr verhalten sich beide ganz gleichartig, und es ist die Verschiebung, wenn wieder F in 100 kV/cm eingesetzt wird,

für die σ_1-Komponenten:

$$\mu_1 = 0{,}0041 \cdot F^2\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad (2)$$

und für die π- und σ_2-Komponenten:

$$\mu_2 = 0{,}0110 \cdot F^2\ \mathrm{cm}^{-1}\,. \qquad (3)$$

Die Genauigkeit aller gemessenen Wellenzahldifferenzen dürfte mit etwa drei Einheiten der vierten Dezimale nicht zu hoch gegriffen sein. Die von der Feldstärkenmessung herrührende Unsicherheit (im wesentlichen durch die Distanzmessung bedingt) beträgt bei Absolutwerten möglicherweise mehr als 5 Proz., ist aber bei Relativwerten wesentlich geringer.

Die Aufspaltungsverhältnisse der D_2-Linie sind in Fig. 5 übersichtlich dargestellt. Über einer in der Feldstärke F quadratischen Skala sind die Linienverschiebungen vom Hfs.-Dublett

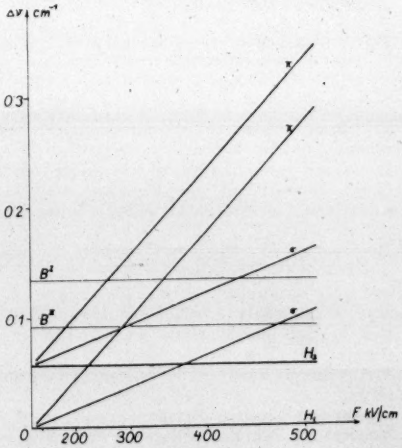

Fig. 5. Graphische Darstellung der D_2-Aufspaltung im elektrischen Feld.

12) R. Ritschl, Zeitschr. f. Phys. **79**, 5, 1932.

H_1H_2 aus in Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu$ aufgetragen. Jede Parallele zur Ordinatenachse liefert das jeweilige Aufspaltungsbild als Schnittpunkte mit den Geraden π und σ. Man erkennt, wie anfänglich, bei kleiner Feldstärke, die Aufspaltung gegen den Dublettabstand klein bleibt, dann die inneren π- und σ-Komponenten sich einander nähern, zusammenfallen und schließlich ins Aufspaltungsbild der anderen Hfs.-Komponente eindringen, während gleichzeitig die Gesamtaufspaltung immer weiter zunimmt.

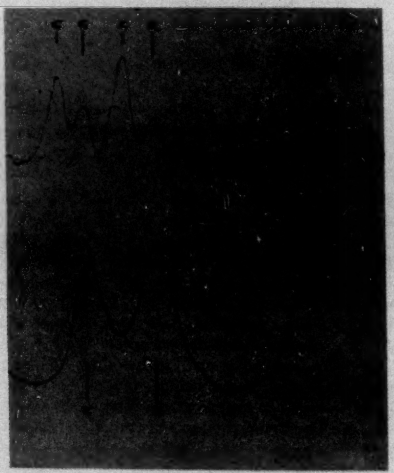

Fig. 6. Photogramm der σ-Komponenten (oben) und der π-Komponenten (unten) von D_2.

Freilich muß hervorgehoben werden, daß sich bei höheren Feldern ein Teil der skizzierten Erscheinungen der Beobachtung entzieht. Messungen mit 15 mm Etalon ergaben nämlich, daß die zur Beobachtung von Absorption nutzbare Linienbreite der Lichtquelle bei höchstzulässiger Belastung etwa 0,21 cm^{-1} beträgt. Oberhalb der Horizontalen B^{I} (Mitte H_1H_2 + halbe Linienbreite) sind also grundsätzlich keine Absorptionen mehr zu erwarten. Tatsächlich verlieren sie aber schon früher erheblich an Deutlichkeit weil die sie überdeckende nächste Ordnung (Breite des Dispersionsgebietes bei 30 mm Platterdistanz 0,1667 cm^{-1}) bis etwa B^{II} heranreicht.

Aus dem Gesagten erkennt man auch, welche Vorsicht bei der Beurteilung der Intensitätsverteilung am Platz ist. Wegen der praktisch völlig symmetrischen Lage zur Untergrundmitte ist jedoch der Befund, daß im feldfreien Zustand die langwellige Hfs.-Komponente größere Intensität besitzt als die kurzwellige (vgl. Fig. 4), einwandfrei. Analoges gilt auch, wie den Aufnahmen bei kleiner Feldstärke entnommen werden konnte, für die π- und σ_1-Komponenten. Umgekehrt liegen aber offensichtlich die Verhältnisse bei σ_2, wie es am besten die Fig. 6 erläutert. Sie enthält unten ein Photogramm der π-, oben eines der σ-Komponenten (hergestellt mit einem nach Art des Zeißschen Spektrallinienphotometers konstruierten Gerät mit photographischer Registrierung). Man sieht sehr schön, daß von den π- und σ_1-Komponenten die langwelligen die stärkeren sind; für die σ_2-Komponenten gilt diese Feststellung aber für die kurzwellige. Mit Rücksicht darauf, daß σ_2 genau an derselben Stelle im Untergrund auftritt wie π, ist diese Schlußfolgerung aus dem Photogramm von den vorerwähnten Intensitätsschwierigkeiten unabhängig.

Die Linienverschiebungen und Aufspaltungen im elektrischen Feld kann man auf der photographischen Platte unmittelbar ausmessen, wenn die von einem zweiten, außerhalb des Feldes befindlichen Atomstrahl herrührende Absorption als Nullmarke mitphotographiert wird (vgl. Fig. 7). Der dazu nötige experimentelle Aufwand lohnt sich, da die Verschiebungsmessung aus zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Aufnahmen (mit bzw. ohne Feld) viel höhere Anforderungen an die Temperaturkonstanz während der Aufnahmen stellt.

B. Die Doppelbrechung

Die Phasendifferenz Δ, welche die Doppelbrechung kennzeichnet, ist, nach den Ergebnissen der Starkeffektmessung, proportional dem Ausdruck

$$n_\pi + n'_\pi - n_{\sigma_1} - n'_{\sigma_1} - n_{\sigma_2} - n'_{\sigma_2}$$

anzusetzen (die ungestrichenen Großen beziehen sich auf die kurzwellige, die gestrichenen auf die langwellige Hfs.-Komponente). Bedeutet H die halbe Hfs.-Aufspaltung in Wellenzahlen, so ergeben sich die obigen Brechungsexponenten aus Gleichung (1), indem man anstatt ν_0 die Lage der Stark-Komponenten bei

$$\begin{aligned} &\nu_0 - \mu_2 \\ &\nu_0 - \mu_2 - 2H \\ &\nu_0 - \mu_1 \\ &\mu_0 - \mu_1 - 2H \end{aligned}$$

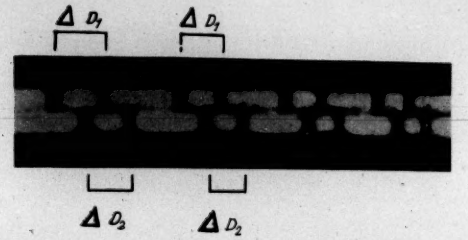

Fig. 4. Hyperfeinstruktur von D_1 (oben) und D_2 (unten).

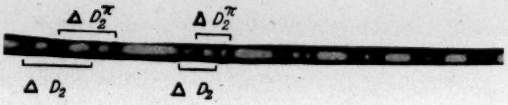

Fig. 7. Verschiebung der π-Komponenten der D_2-Hfs. (ΔD_2 ohne Feld, ΔD_2^π im Feld von 150 kV/cm).

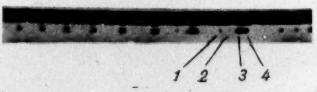

Fig. 10. Unten: Aufhellung des Gesichtsfeldes durch die Doppelbrechung (Negativ); vier Schwärzungsstellen; F etwa 200 kV/cm. Mitte bzw. oben: Hfs. der Absorptionslinien D_1 bzw. D_2.

Fig. 11. Unten: Aufhellung des Gesichtsfeldes durch die Doppelbrechung (Negativ); zwei Schwärzungsstellen; F etwa 300 kV/cm; 15 mm Etalon. Mitte bzw. oben: D_1 bzw. D_2 mit nicht mehr erkennbarer Absorption.

So erhält man

$$\Delta \sim p_{\sigma_1} \frac{\nu - \nu_0 + \mu_1}{4(\nu - \nu_0 + \mu_1)^2 + \nu'^2} + p'_{\sigma_1} \frac{\nu - \nu_0 + \mu_1 + 2H}{4(\nu - \nu_0 + \mu_1 + 2H)^2 + \nu'^2}$$

$$- (p_\pi - p_{\sigma_2}) \frac{\nu - \nu_0 + \mu_2}{4(\nu - \nu_0 + \mu_2)^2 + \nu'^2} - (p'_\pi - p'_{\sigma_2}) \frac{\nu - \nu_0 + \mu_2 + 2H}{4(\nu - \nu_0 + \mu_2 + 2H)^2 + \nu'^2}$$

Hierin ist der Abstand ν der aufgespaltenen Absorptionsstreifen von jener Stelle (ν_0) aus gezählt, an der die kurzwellige Komponente im feldlosen Zustand liegt. Die weitere Darstellung gestaltet sich jedoch übersichtlicher, wenn man die Wellenzahldifferenzen x vom Mittelpunkt des Aufspaltungsbildes aus zählt und gleichzeitig die halbe Hfs.-Aufspaltung $H/2$ als Einheit wählt. Substituiert man nämlich

$$x = \frac{1}{H}\left(\nu_0 - \nu - \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} - H\right)$$

und kürzt

$$\frac{\nu'^2}{4H} = d^2$$

und

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{2H} = Q \qquad (4)$$

ab, so liegen jetzt die Absorptionsstellen bei

$$\pm(Q+1) \quad \text{und} \quad \pm(Q-1)$$

und die Phasendifferenz wird durch

$$\Delta \sim \left[(p'_\pi - p'_{\sigma_2}) \frac{x - Q - 1}{(x - Q - 1)^2 + d^2} + (p_\pi - p_{\sigma_2}) \frac{x - Q + 1}{(x - Q + 1)^2 + d^2}\right.$$

$$\left. - p'_{\sigma_1} \frac{x + Q - 1}{(x + Q - 1)^2 + d^2} - p_{\sigma_1} \frac{x + Q + 1}{(x + Q + 1)^2 + d^2}\right]$$

bestimmt. Q berechnet man für beliebige Feldstärken F aus Gleichung (1) und (2) in Verbindung mit Gleichung (4) zu

$$Q = 0{,}122 \cdot F^2 . \qquad (5)$$

Auf Grund des vorliegenden Aufnahmematerials[13]) schätzen wir die Intensitätsverhältnisse ungefähr zu

$$p_{\sigma_1} : p_{\sigma_2} : p_\pi : p'_{\sigma_1} : p'_{\sigma_2} : p'_\pi = 8 : 4 : 12 : 17 : 3 : 20$$

ab. So ergibt sich schließlich, wenn wir noch den Proportionalitätsfaktor willkürlich 1 setzen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta = 2{,}12 \cdot \frac{x - Q - 1}{(x - Q - 1)^2 + d^2} + \frac{x - Q + 1}{(x - Q + 1)^2 + d^2} \\ - 2{,}12 \cdot \frac{x + Q - 1}{(x + Q - 1)^2 + d^2} - \frac{x + Q + 1}{(x + Q + 1)^2 + d^2} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Die Diskussion gestaltet sich durchsichtiger, wenn wir vorerst anstatt des Faktors 2,12 im ersten und dritten Glied einfach 1 setzen. Dies wäre richtig, wenn alle Stark-Komponenten gleiche Intensität hätten. Der Übergang zu den tatsächlichen Verhältnissen fällt sodann nicht schwer.

Fig. 8 gibt in einer Reihe von Kurven Δ als Funktion von x für verschiedene Werte des Parameters Q wieder. Aus Gründen der Raumersparnis wurde in dieser Abbildung Δ nur für positive x-Werte gezeichnet, da die Kurven zur Ordinatenachse symmetrisch verlaufen. Die Dämpfungskonstante d^2 ist willkürlich mit 0,01 eingesetzt, um das Unendlichwerden von x an den Absorptionsstellen zu verhindern. Im übrigen ändert sich der charakteristische Verlauf der Kurven mit d^2 sehr wenig, solange nur, wie es im Atomstrahl sicher zutrifft, die Dampfdichte und damit die Dämpfung klein bleibt.

Je eine Nullstelle der Doppelbrechung liegt in unmittelbarer Nähe der Abszissen $\pm(Q+1)$ und $\pm(Q-1)$, dem Ort der vier Stark-Komponenten. Zu beiden Seiten dieser Nullstellen steigt Δ steil zu je einem positiven bzw. negativen Extremwert an. Mit wachsendem Q verschieben sich die äußeren Extreme und Nullstellen gegen größere, die inneren gegen kleinere x-Werte. Bei $Q = 1$ heben sich die von den zusammenfallen-

13) Über die Intensitätsverhältnisse der Hfs. vgl. auch die in Fußnote 5 genannte Arbeit.

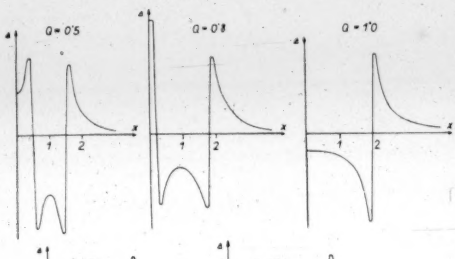

Fig. 8. Die Phasendifferenz Δ als Funktion des Abstandes x der betrachteten Wellenzahl von der Mitte des Aufspaltungsbildes. Stark-Komponenten mit gleicher Intensität angenommen.

den mittleren Komponenten herrührenden Anteile der Doppelbrechung auf. Wächst Q über 1 hinaus, so erscheinen wieder vier Extremwertgruppen, während gleichzeitig zwei neue Nullstellen zusätzlich auftreten.

Das Aufspaltungsbild ist hinsichtlich der Polarisationszustände unsymmetrisch (die Reihenfolge der Stark-Komponenten ist für $Q<1$: σ, π, σ, π; für $Q>1$: σ, σ, π, π, entsprechend der Fig. 5). Deshalb ist die Doppelbrechung im Mittelpunkt der Figur, bei $x=0$, im allgemeinen von Null verschieden. Sie nimmt dort, wie man leicht berechnet, mit wachsendem Q erst zu, erreicht bei etwa $Q=1-d=0{,}9$ ein Maximum, fällt sodann über Null (bei $Q=\sqrt{1-d^2}=0{,}995$) zum Minimum bei etwa $Q=1+d=1{,}1$ ab, um sich dann asymptotisch der Abszissenachse anzunähern.

Die Fig. 9 zeigt an drei Beispielen, wie sich der Verlauf der Doppelbrechung unter Zugrundelegung der tatsächlich herrschenden Intensitätsverhältnisse nach Gleichung (6) ändert. Die größere Intensität des langwelligen Linienpaares verursacht erhebliche Verzerrungen, die bei $Q=1$, wo sich die π- und σ-Komponenten nur mehr teilweise aufheben, zur Bildung eines neuen Minimums in der Nähe von $x=0$ führen.

In einer großen Zahl von Aufnahmen der Doppelbrechung wurden die vorstehenden Rechnungen überprüft. Was man tatsächlich auf der photographischen Platte sieht, zeigt (im Negativ) z. B. die Fig. 10 (unten) mit etwa $F=200\,\mathrm{kV/cm}$, was nach Gleichung (5) rund $Q=0{,}5$ entspricht. Man erkennt vier äquidistante Schwärzungen, die, wie ein Vergleich mit den Starkeffektaufnahmen lehrt, an der Stelle der im Feld aufgespaltenen Absorptionslinien liegen. Dies deckt sich mit den Rechnungsergebnissen, die Fig. 9 wiedergibt, wenn man bedenkt, daß mangels hinreichender Auflösung die nahe benachbarten Maxima und Minima ineinander

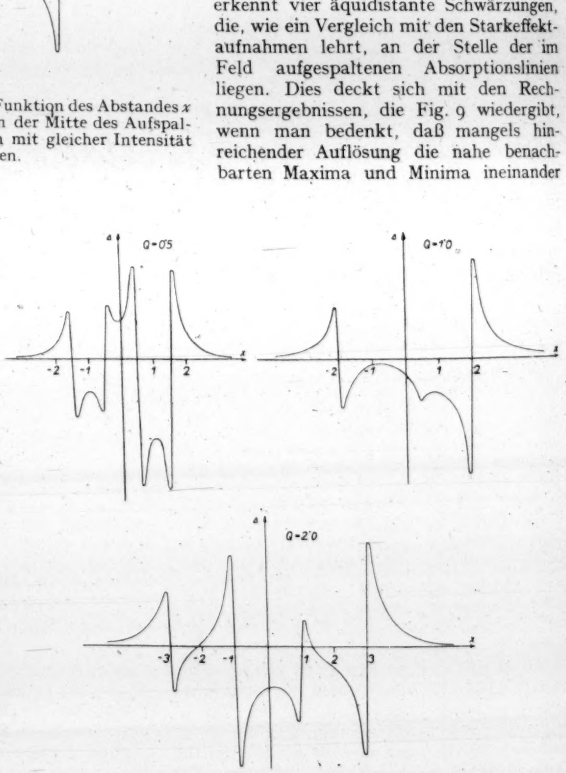

Fig. 9. Die Phasendifferenz Δ als Funktion des Abstandes x der betrachteten Wellenzahl von der Mitte des Aufspaltungsbildes. Die Stark-Komponenten haben nach Gleichung (6) verschiedene Intensitäten.

fließen und die zwischenliegende Nullstelle nicht erkennen lassen. In Fig. 10 sind zum Vergleich die D-Linien mitkopiert (oben D_2, unten D_1). Um das Doppelbrechungsbild recht deutlich erscheinen zu lassen, wurde so stark belichtet, daß die Hfs. der Absorptionslinien nicht mehr sehr klar herauskommt.

Die hier an einem herausgegriffenen Beispiel gezeigte Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung besteht bis zu den höchsten verwendeten Feldstärken. Man kann sie sogar umgekehrt dazu ausnützen, um die Lage der Stark-Komponenten zu bestimmen. Ähnlich wie beim magnetischen Analogon[14]) läßt sich nämlich die Doppelbrechung in der Umgebung der Stark-Komponenten auch dann noch leicht photographieren, wenn die Absorption wegen zu geringer Dampfdichte kaum oder gar nicht mehr nachweisbar ist. Fig. 11 ist die Reproduktion einer mit 15 mm Etalonplattendistanz gemachten Aufnahme (Negativ) bei rund 300 kV/cm, entsprechend einem Wert Q etwas größer als 1. Es wären drei Aufhellungsstellen zu erwarten, doch fällt die dritte, am Ort der stärkst verschobenen Komponente, nicht mehr in den Bereich des Untergrundes, wie man aus der darüber befindlichen Vergleichsaufnahme (oben D_2, unten D_1) ersieht. Die Atomstrahlintensität war bei dieser Aufnahme so klein gewählt, daß man die Absorption auf der Originalaufnahme eben noch erkennt, während sie auf der Reproduktion bereits verloren geht. Und doch ist die Aufhellung durch Doppelbrechung noch außerordentlich deutlich. Diese Tatsache könnte vielleicht bei der Untersuchung des Starkeffektes an solchen Linien Bedeutung haben, deren geringe Absorption im Atomstrahl photographisch nicht mehr nachweisbar ist.

Leider läßt sich über die Größe der Doppelbrechung aus dem Aufhellungsbild keine Aussage machen. Dazu ist die Intensitätsbestimmung nicht verläßlich genug. Die Aufhellungsstärken stimmen auf den Aufnahmen nur qualitativ mit den berechneten überein, weil bereits die eingestrahlten Intensitäten, wie schon ausführlich besprochen, für alle Wellenlängen verschieden sind.

14) F. Gabler, Zeitschr. f. Phys. **116**, 495, 1940.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen, sobald es die Verhältnisse erlauben, auf andere Alkalimetalle ausgedehnt werden.

6. Zusammenfassung

Nach der Atomstrahlabsorptionsmethode werden der quadratische Starkeffekt von Natrium sowie die begleitende elektrische Doppelbrechung mit Fabry-Pérot-Etalon bei einem Auflösungsvermögen untersucht, das auch den Einfluß der Hfs. erkennen läßt.

Die Hfs.-Komponenten der D_1-Linie werden unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes von 100 kV/cm, ohne aufzuspalten, um je 0,0076 cm^{-1} nach Rot verschoben. Bei D_2 spaltet jede Hfs.-Komponente in einen π- und zwei σ-Bestandteile auf. Von letzteren ist, wieder bei 100 kV/cm gemessen, die schwache σ_2- ebenso wie die π-Komponente um 0,0110 cm^{-1}, die starke σ_1-Komponente hingegen nur um 0,0041 cm^{-1} nach Rot verschoben. Obwohl bei größeren Feldstärken (es wurde bis zu 450 kV/cm beobachtet) die Aufspaltungsbilder beider Hfs.-Komponenten sich gegenseitig überschneiden, wird kein Verwandlungseffekt beobachtet. Dieses Verhalten läßt sich auch theoretisch begründen.

Die begleitende Doppelbrechung wurde nach der Methode der gekreuzten Nicols ebenfalls mit Etalon analysiert. Es ergaben sich in Übereinstimmung mit der Rechnung Extremwerte der Phasendifferenz in unmittelbarer Umgebung der Starkeffektkomponenten. Leider erschwert der schlecht definierte Absorptionsuntergrund die Messung der Linienintensitäten und Phasendifferenzen. — Die Doppelbrechung läßt sich auch dann noch photographisch leicht festhalten, wenn die Absorption unmittelbar nicht mehr nachzuweisen ist.

Dem Direktor des Institutes für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Herrn Prof. Dr. H. Schmid, danke ich herzlichst für die leihweise Überlassung des Dreiprismenspektrographen. Ebenso danke ich der Helmholtz-Gesellschaft, die mir Mittel und Apparate (Pumpenaggregat und Hochspannungskondensator) zur Verfügung gestellt hat.

Wien, im Dezember 1942.

(Eingegangen 4. Januar 1943)

Die Reaktion schneller Neutronen mit Stickstoff- und Neonkernen

Von Gustav Ortner
und Gerhard Protiwinsky

Vor einigen Jahren wurden von uns die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung über die Umwandlung von Stickstoff- und Neonkernen mit schnellen Neutronen veröffentlicht[1]). Da diese Arbeit anscheinend auch in unmittelbar daran interessierten Kreisen nicht überall bekannt geworden ist, wie wir einer eben erschienenen Mitteilung von Ch. Fischer[2]) entnehmen, möge es gestattet sein, unsere Ergebnisse nachträglich auch an dieser Stelle kurz bekanntzumachen. Hinsichtlich aller Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Als Strahlungsquellen schneller Neutronen wurden teils $Rn + Be$ bis zu 700 mg Äquivalent, teils $Po + Be$ von etwa 30 mg Äquivalent benützt. Zum Nachweis diente ein Röhrenelektrometer mit kleiner Zeitkonstante und ein Siemens-Schleifenoszillograph. Die mit $Po + Be$ gewonnenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 (für Stickstoff) und 2 (für Neon) wiedergegeben. Die Neonstatistik ist mit einem größeren Auflösungsvermögen aufgenommen als die des Stickstoffes. Bei Aufnahmen mit dem gleichen Auflösungsvermögen wie bei Stickstoff wurde bei Neon noch

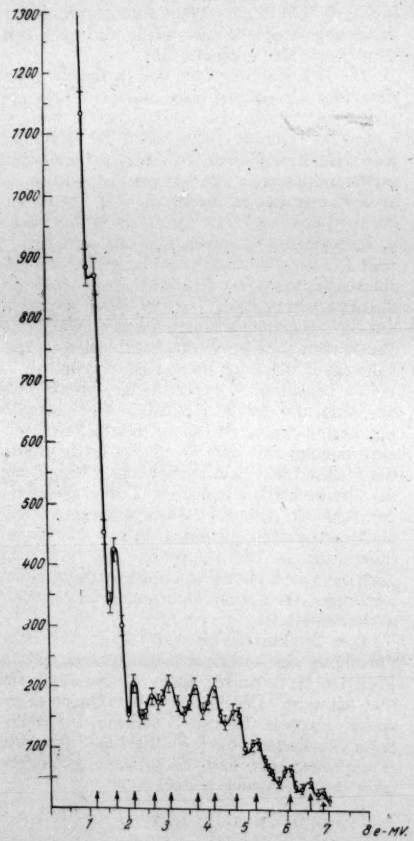

Abb. 1. $^{14}_{7}N\,(n,\alpha)\,^{11}_{5}B$.

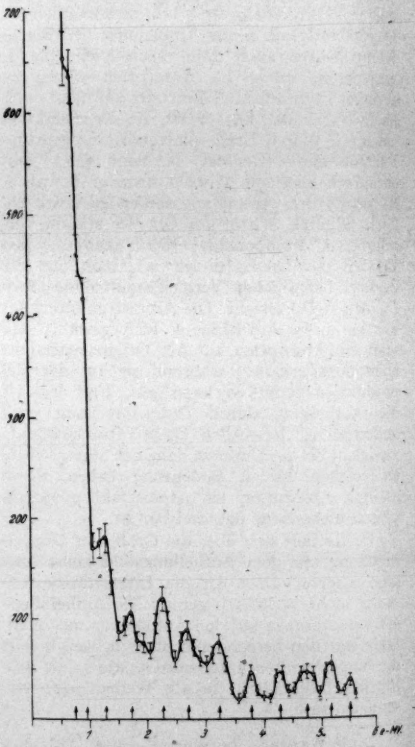

Abb. 2. $^{20}_{10}Ne\,(n,\alpha)\,^{17}_{8}O$.

1) G. Ortner und G. Protiwinsky, Mitteilungen des Inst. f. Radiumf., Nr. 434, 1939; Wien. Ber. IIa. 148, 349, 1939.

2) Ch. Fischer, Physik. Zeitschr. 43, 597, 1942.

ein Maximum bei 6,23 eMV gefunden. Sämtliche gefundenen Maxima von $E_\alpha + E_B$ bzw. $E_\alpha + E_O$ sind im folgenden zusammengestellt:

Stickstoff

$E_\alpha + E_B$: 1,17; 1,65; 2,14; 2,51; 3,00; 3,70; 4,15; 4,70; 5,11; 6,04; 6,50 und 6,81 eMV.

Neon

$E_\alpha + E_O$: 0,73; 0,95; 1,28; 1,73; 2,27; 2,70; 3,24; 3,78; 4,29; 4,75; 5,17; 5,51; 6,23 eMV.

Wien, Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften, im Januar 1943.

(Eingegangen 18. Januar 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$.

Der Wert f der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 40^{min}$—$10^h\ 46^{min}$ und

$f_2 = 440 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 46^{min}$—$10^h\ 49^{min}$

1943		1943	
Januar	δ	Januar	δ
1.	—	16.	+ 2
2.	+ 7	17.	—
3.	—	18.	+ 4
4.	+ 6	19.	+ 5
5.	+ 5	20.	+ 5
6.	0	21.	+ 7
7.	+ 2	22.	+ 4
8.	+ 2	23.	+ 10
9.	+ 2	24.	—
10.	—	25.	+ 5
11.	+ 3	26.	+ 4
12.	+ 5	27.	+ 4
13.	+ 9	28.	+ 3
14.	+ 5	29.	+ 5
15.	+ 4	30.	—[1]
		31.	—

[1]) Emission ausgefallen.

Berlin-Charlottenburg, den 8. Februar 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

Besprechungen

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

Hans Bartels, Grundlagen der Verstärkertechnik. 8°, XII und 258 Seiten. Mit 156 Abbildungen. Leipzig 1942. Verlag S. Hirzel. Geb. RM. 16,—.

Die Notwendigkeit, auch für den Bau von Verstärkern die mathematischen Grundlagen der theoretischen Elektrotechnik zu verwenden und die mehr oder weniger empirischen Entwicklungsarbeiten der früheren Jahre durch exakte Rechnungen zu ersetzen, war auch für das Buch von H. Bartels bestimmend. Während in den bekanntesten Werken über Verstärker die Elektronenröhre im Mittelpunkt der Betrachtungen steht, wird hier das Hauptaugenmerk auf die sonstigen Schaltelemente, also Übertrager, Kopplungsglieder, induktive und kapazitive Widerstände, Bandfilter usw., gelegt. Die Durchrechnung der gebräuchlichen Schaltarten erfolgt unter Bevorzugung der graphischen Methoden unter weitgehender Verwendung komplexer Größen. Von Ersatzschaltelementen, Ortskurven, Transformation durch reziproke Radien usw. wird oft Gebrauch gemacht. Besonders ausführlich werden nichtlineare Verzerrungen, deren Messung und Berechnung behandelt. Zur Berechnung der Fourier-Koeffizienten der ersten Harmonischen werden in der Praxis bewährte Näherungsverfahren angegeben. Weiterhin wird die große Bedeutung der Transformatoren für den Breitbandverstärker (gewöhnlich als Niederfrequenzverstärker bezeichnet) und den Resonanzverstärker durch ausführliche Berechnung von Induktivität, Hystereseverlusten, Eigenkapazität, Frequenzabhängigkeit und Wirbelstromverlusten gewürdigt. Leistungs- und Vorverstärker, deren Entzerrung durch Gegenkopplung, deren maximaler Frequenzumfang und günstigste Kopplungsverhältnisse, Anpassung usw. werden erschöpfend behandelt. Der Umfang des Stoffes zwingt zu einem Verzicht auf eingehende mathematische Ableitungen. Es werden in diesen Fällen immer entsprechende Literaturhinweise gegeben. Das Buch setzt einige Kenntnisse in der Hochfrequenztechnik voraus, bietet aber dafür in übersichtlicher Form dem Praktiker eine sehr gute Möglichkeit zur Einarbeitung. Für den Physiker erlangen Verstärkerfragen bei der Registrierung einzelner Impulse, bei der Nachweisbarkeit kleiner Effekte in allen Teilgebieten der Physik wachsende Bedeutung; deshalb wird in vielen Fällen das ausgezeichnete Buch von H. Bartels von großem Nutzen sein.

W. Holzmüller

A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 5. Aufl. Gr.-8°. XXIV und 715 S. Mit 189 Abbildungen. Leipzig 1942. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler. Geb. RM. 29,—.

Die neue Auflage des seit seinem ersten Erscheinen vor zwei Jahrzehnten als maßgebend bekannten Lehrbuches der physikalischen Chemie ist gegenüber der vor acht Jahren erschienenen 4. Auflage an mehreren Stellen ergänzt; doch handelt es sich nicht um grundsätzliche oder tiefergreifende Ände-

rungen. Offenbar sind manche schwierigere Fragen, insbesondere aus der Lehre von der chemischen Bindung, deswegen im Rahmen dieses Grundrisses nicht eingehender behandelt worden, weil dies in dem bald erscheinenden II. Band des Lehrbuches der chemischen Physik geschehen wird.

Das Buch wird nach wie vor seinen hervorragenden Platz als eine Darstellung des wichtigsten Inhalts der physikalischen Chemie beibehalten, die in vieler Hinsicht für den von der Physik herkommenden Benützer besonders geeignet ist und ein umfassendes Material in besonders klar gegliederter Form vermittelt. L. Ebert

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von von G. M. Schwab.

I. Band, Allgemeines und Gaskatalyse. Bearbeitet von M. Bodenstein, E. J. Buckler, E. Cremer, J. A. Christiansen, W. Jost, M. Kilpatrick, H. Mark, A. Mittasch, R. G. W. Norrish, G. M. Schwab, R. Simha. VIII und 505 Seiten. Mit 113 Abbildungen im Text. Wien 1941. Springer-Verlag. Preis RM. 54,—, in Leinen gebunden RM. 57,—.

II. Band, Katalyse in Lösungen. Bearbeitet von J. W. Baker, R. P. Bell, P. Chovin, Ch. Dufraisse, M. Kilpatrick, O. Reitz, E. Rothstein, H. Schmidt. 452 Seiten. Mit 34 Abbildungen im Text. Wien 1940. Springer-Verlag. Preis RM. 45,—, in Leinen gebunden RM. 48,—.

III. Band, Biokatalyse. Bearbeitet von K. A. C. Elliot, H. J. Jakowatz, E. Kofrányi, H. Kraut, M. Rohdewald, F. Rost, A. Schäffner, G. M. Schwab, Ä. Weischer. 622 Seiten. Mit 59 Abbildungen im Text. Wien 1941. Springer-Verlag. Preis RM. 60,—, in Leinen gebunden RM. 63,—.

Es liegen hier die ersten Bände eines neuen Handbuches über Katalyse vor, das nach seiner Fertigstellung aus insgesamt 7 Bänden bestehen wird, von denen die Bände 4–6 die „heterogene Katalyse" und der 7. Band die „organische Katalyse" behandeln sollen. Auch der Physiker wird sich für diese Neuerscheinung interessieren. Einzelne Gegenstände, z. B. die in dem Aufsatz über „Ortho- und Parawasserstoffkatalyse" behandelten, haben enge Beziehungen zu einer noch nicht weit zurückliegenden Epoche bedeutender Entwicklungen in der Physik, und außerdem wird auf Schritt und Tritt die Hilfe des gesamten von der Physik bereitgestellten Rüstzeugs zur Behandlung des Atomäußeren benötigt.

Das ganze Handbuch, soweit bisher erschienen, setzt sich aus einer Reihe von Einzelaufsätzen zusammen. Damit man sich von dem Inhalt eines Bandes ein Bild machen kann, seien die Titel und Verfasser nebst Seitenzahlen angegeben:

I. Band: Allgemeines und Gaskatalyse.
A. Mittasch, Über Begriff und Wesen der Katalyse, 51 Seiten.
G. M. Schwab, Allgemeine Überlegungen und Methodisches zur Katalyse, 12 Seiten.
W. Jost, Kinetische Grundlagen der Katalyse, 78 Seiten.
H. Mark und R. Simha, Atomphysikalische Grundlagen der Katalyse, 92 Seiten.
M. Kilpatrick, Thermodynamische Behandlung der Katalyse, 10 Seiten.
J. A. Christiansen, Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen, 23 Seiten.
M. Bodenstein und W. Jost, Katalyse bei homogenen Gasreaktionen, 58 Seiten.
E. Cremer, Homogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse, 50 Seiten.
R. G. W. Norrish und E. J. Buckler, Zündungskatalyse, 59 Seiten.
W. Jost, Negative Katalyse und Antiklopfmittel, 37 Seiten.

II. Band: Katalyse in Lösungen.
H. Schmid, Zwischenreaktionen, 44 Seiten.
J. W. Baker und E. Rothstein, Erscheinungen der Säure- und Basenkatalyse, 146 Seiten.
R. P. Bell, Salzeffekte, 13 Seiten.
R. P. Bell, Allgemeine Säure-Basen-Katalyse, 45 Seiten.
M. Kilpatrick, Aktivierungswärme von Säure- und Basenkatalyse, 23 Seiten.
O. Reitz, Isotopenkatalyse in Lösungen, 47 Seiten.
R. P. Bell, Einfluß des Lösungsmittels, 19 Seiten.
Ch. Dufraisse und P. Chovin, Negative Katalyse in flüssiger und fester Phase unter besonderer Berücksichtigung der antioxygenen Wirkung, 86 Seiten.

III. Band: Biokatalyse.
A. Schäffner, Allgemeines über Biokatalyse, 46 Seiten.
H. Kraut (mit M. Rohdewald, Ä. Weischer, E. Kofrányi), Hydrolysierende Fermente, 245 Seiten.
K. A. C. Elliot, Biologische Katalysatoren der Oxydation und Reduktion, 214 Seiten.
A. Schäffner und H. J. Jakowatz, Virusstoffe vom Standpunkt der Katalyse und Autokatalyse, 39 Seiten.
G. M. Schwab und F. Rost, Fermentmodelle, 38 Seiten.

Jeder Aufsatz ist in gewisser Weise in sich abgeschlossen. Im I. Band gibt Mittasch dem Gesamtwerk eine bis in historische und philosophische Einzelheiten gehende begriffliche Einführung. Der Referent hat mit besonderem Genuß den Artikel von Jost über die „Kinetischen Grundlagen der Katalyse" gelesen, in welchem nach einer Erörterung der Elementarvorgänge bei chemischen Reaktionen die gaskinetischen und statistischen Grundlagen der Reaktionskinetik und die Kinetik allgemeiner, insbesondere zusammengesetzter Reaktionen behandelt werden. Die allgemeinen Erörterungen umfassen auch die kondensierten Phasen, denen im einzelnen erst spätere Bände vorbehalten sind. Ein einführender Artikel von Schwab: „Allgemeine Überlegungen und Methodisches" erscheint etwas knapp. Der Aufsatz von Mark und Simha bringt nach einer Erläuterung der quantenmechanischen Grundlagen der Reaktionsvorgänge Anwendungen der Theorie auf Reaktionsprobleme, bei denen besonders die bekannten Ansätze von Eyring, Polanyi, Wiegner u. a. für die Reaktionsgeschwindigkeit zur Sprache kommen. Sehr anregungsreich ist der Aufsatz von Kilpatrick über die „Thermodynamische

Behandlung der Katalyse". Die Artikel von Christiansen über „Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen" und von Bodenstein und Jost über „Katalyse bei homogenen Gasreaktionen" bilden die Kernstücke des I. Bandes und führen zu den tieferen Problemen des Themas. Dem Aufsatz von E. Cremer über „Homogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse" wünscht der Referent, daß er gelegentlich auch an einer den Physikern zugänglicheren Stelle veröffentlicht wird. Das Thema ist sehr vollständig und abgerundet behandelt.

Der II. Band befaßt sich überwiegend mit der Säuren- und Basenkatalyse, die in vor dem Krieg fertiggestellten Referaten hauptsächlich von englisch sprechenden Autoren dargestellt wird. Auch der Aufsatz von Reitz über „Isotopenkatalyse in Lösungen" gehört zum Teil hierhin. Im übrigen gewinnt man einen Eindruck von der Bedeutung, die die Verwendung von Isotopen bei der Verfolgung chemischer Vorgänge in den letzten Jahren erhalten hat.

Der III. Band behandelt ein dem Referenten fremdes Stoffgebiet, doch sei die Feststellung erlaubt, daß er in diesem Band, angeregt durch den lebhaften Gedankenaustausch, der über biologisch-chemische Probleme in den letzten Jahren zwischen verschiedenen Dahlemer Instituten stattgefunden hat, mit besonderem Interesse und Gewinn gelesen hat. Hier findet der Physiker viele Tatsachen und Erkenntnisse, die ihm sonst schwer zugänglich sind, in leicht lesbarer Form vereinigt und erhält zugleich einen Schlüssel zur Originalliteratur. Es scheint sich ja unter dem Zwang der zwischen Biologie bzw. biologischer Chemie einerseits und Physik anderseits sich ausspannenden Probleme eine Zusammenarbeit dieser Disziplinen anzubahnen, für die eine wichtige Voraussetzung die Bereitstellung von Tatsachenzusammenfassungen ist. Der Herausgeber hat, wie er im Vorwort bemerkt, mit der Aufnahme dieses Bandes eben eine solche „Querverbindung" beabsichtigt.

In allen Bänden sind die Aufsätze, je nach Autor, in deutscher, englischer oder französischer Sprache geschrieben. Die Ausstattung des Werkes ist hervorragend. Der Verlag verspricht das Erscheinen weiterer Bände trotz zeitbedingter Schwierigkeiten in absehbarer Zeit.

K. Wirtz (Berlin-Dahlem)

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Friedrich Körber. Band 21. Gr.-A4 und 351 Seiten. Düsseldorf 1939. Verlag Stahleisen m. b. H.

Folgende, auch den Physiker interessierende Abhandlungen seien hervorgehoben:

Abhandlung 371: Heinrich Lange nimmt mit dem Ferrometer von Siemens in Verbindung mit einem Koordinatenschreiber Schleifen der Differenz der Induktion zweier Proben in Abhängigkeit von der Feldstärke auf und ermittelt die Zusammenhänge der magnetischen Größen mit dem Härtezustand des Prüflings. Weiter wird ein einfaches Gerät zur Überwachung der Härte von abgeschreckten und angelassenen Werkstücken auf magnetischem Wege beschrieben und über seine Anwendungen berichtet. Abh. 373: Adolf Rose und Wilhelm Fischer berichten über Messungen der Austenitumwandlung an Chromstählen mit einer magnetischen Waage. Abh. 374: Max Hempel untersucht das Auftreten und Fortschreiten von Dauerbruchanrissen mit Hilfe des Magnetpulververfahrens. Abh. 377: Adolf Rose teilt unter anderem für die Stahlhärtung wichtige Wärmeübergangszahlen verschiedener Abschreckmittel mit. Abh. 379: Peter Bardenheuer und Richard Bleckmann bestimmen aus Zeit-Temperatur-Kurven die Unterkühlbarkeit von verschieden behandelten Stahlschmelzen. Abh. 381: Anton Pomp, Alfred Krisch und Georg Haupt befassen sich in einer umfangreichen Arbeit mit der Kerbschlagzähigkeit von 62 verschiedenen Werkstoffen bei tiefen Temperaturen. Eine Anzahl von austenitischen Stählen neben Blei, Nickel, Kupfer weisen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ein großes plastisches Formänderungsvermögen auf. In einer weiteren Arbeit (Abh. 382) werden Härtemessungen und Zerreißversuche bis herab zu − 183° durchgeführt. Abh. 384: Mit der elastischen Anisotropie und ihrer Berücksichtigung bei den röntgenographischen Spannungsmessungen befassen sich Hermann Möller und Gerhard Martin. Abh. 385: Walter Luyken und Lia Heller berichten über die magnetischen Eigenschaften von geröstetem Spateisenstein und ihre Verbesserung durch veränderte Röstbedingungen Abh. 386: Die Bestimmung des ebenen Spannungszustandes aus einer einzigen Röntgenaufnahme wird von Hermann Möller und Helmut Neerfeld erörtert. Abh. 387: Hermann Möller gibt eine zusammenfassende Darstellung der röntgenographischen Spannungsmessung. Abh. 389: Gustav Thanheiser und Josef Heyes beschreiben ein spektralanalytisches Verfahren, wobei das Verhältnis der Intensität zweier Spektrallinien nicht auf dem Umweg über die photographische Platte, sondern unmittelbar gemessen wird.

Wilhelm Hofmann

W. Philippoff, Viskosität der Kolloide. XV und 453 Seiten. Mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Dresden 1942. Verlag von Theodor Steinkopff. Brosch. RM. 45,—, geb. RM. 47,—.

Wohl eine der wichtigsten Kenngrößen der Kolloide ist deren Viskosität, die in Beziehung steht mit allen mechanischen und thermischen Eigenschaften. Es ist das Verdienst des Verfassers, die Ergebnisse der überaus zahlreichen Forschungsarbeiten über das Fließverhalten der Kolloide zusammengefaßt und übersichtlich dargestellt zu haben. Der Physiker und Chemiker, für den Fließen und plastische Verformung der Kolloide bzw. makromolekularen Stoffe nur als Teilprobleme seiner Forschungsaufgabe auftreten, wird deshalb dieses Buch ganz besonders begrüßen. Viel Doppelarbeit ist bisher geleistet worden aus Unkenntnis zahlreicher, vor allem schon vor einigen Jahrzehnten erschienener Veröffentlichungen. Das Buch von Philippoff ist jedoch nicht nur eine kritische Sammlung der erschienenen Einzelergebnisse, es will darüber hinaus als Lehrbuch alle Teilgebiete der Viskosität erschöpfend darstellen. Ausgehend von der Definition der Viskosität als Quotient aus Dissipationswärme pro Zeiteinheit und Raumintegral über das Quadrat der Deformations-

geschwindigkeit, gelangt der Verfasser zu einer mathematischen Darstellung des Verhaltens von Kugeln und Ellipsoiden in der Strömung. Die Grundlagen der Hydrodynamik werden dann weiterhin zur Berechnung der Viskosität für Newtonsche und Nichtnewtonsche Flüssigkeiten in verschiedenen Viskosimetern bei besonderer Berücksichtigung des Kapillarviskosimeters, des Couette-Apparates und des Plastometers verwendet. Die Abnahme der Zähigkeit vieler Kolloide mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle (Strukturviskosität) wird durch Fließkurven dargestellt, die das mittlere Geschwindigkeitsgefälle in Abhängigkeit von der Schubspannung wiedergeben. Bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen wird $[\eta]$ definiert als $\frac{d\,\eta_{\text{rel.}}}{dc}$ für $c \to 0$ ($\eta_{\text{rel.}}$ = Viskosität der Lösung geteilt durch Viskosität des Lösungsmittels, und c = Konzentration), als Kenngröße verwendet, jedoch auf die Notwendigkeit der Messung der ganzen Konzentrationskurve hingewiesen. Für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität gibt die bekannte Exponentialformel (Andrade, Lederer u. a.) meist die gemessenen Ergebnisse gut wieder. Die Abhängigkeit vom Lösungsmittel und die Wirkung von Zusätzen, besonders von Elektrolyten, werden erschöpfend dargestellt. Änderung der Viskosität durch Alterung, mechanischen und thermischen Abbau haben besonders technisches Interesse. In weiteren Abschnitten des Werkes werden die Fließeigenschaften der Sole und Gele im Zusammenhang mit physikalischer und chemischer Beeinflussung untersucht, so z. B. der Einfluß von Licht, von Ultraschall und elektrischen Feldern. Der Zusammenhang der Viskosität mit der Molekülgröße und die viskosimetrische Bestimmung des Molekulargewichts, ebenso die Beziehungen der Viskosität zur mechanischen Festigkeit und technischen Verwendbarkeit sind weitere wichtige Kapitel des Buches. In einem abschließenden Abschnitt werden Strömungsdoppelbrechung, plastisch-elastisches Verhalten und Thixotropie im Zusammenhang mit Viskosität behandelt. Die teilweise verwickelten und mannigfaltigen Beziehungen der Viskosität zu anderen physikalischen Kenngrößen erschweren die Übersicht, die wegen der Berücksichtigung der außerordentlich zahlreichen Veröffentlichungen nicht immer leicht zu gewährleisten war. Durch Zusammenfassungen am Ende der einzelnen Kapitel jedoch weist der Verfasser auf die wichtigsten Ergebnisse hin. Die zahlreichen Literaturangaben werden darüber hinaus auch für den Physiker das Buch sehr wertvoll gestalten und ihm manches Suchen und Nachschlagen erleichtern.

W. Holzmüller

Anton Skrabal, Homogenkinetik. Bd. V der Sammlung: „Die chemische Reaktion". Herausgegeben von K. F. Bonhoeffer. VII und 231 Seiten. Mit 1 Abbildung im Text. Dresden und Leipzig 1941. Verlag von Theodor Steinkopff. Preis geh. RM. 20,—, Halbleinen RM. 21,—, Leinen RM. 21,50.

Von einem Spezialisten wird eine sorgfältige und ins einzelne gehende Darstellung der chemischen Kinetik der homogenen Systeme gegeben. Sie dürfte zugleich eine zuverlässige Einführung in dieses klassische Gebiet der physikalischen Chemie sein, da der Autor keine Mühe scheut, nicht nur volle begriffliche Klarheit in der Formulierung der Probleme zu erarbeiten, sondern auch überall die große Erfahrung des mit dem Gebiet verwachsenen Forschers benutzt, um die oft schwierige theoretische und rechnerische Behandlung der Experimente zu erläutern.

K. Wirtz

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Walter Droste für Technik und Chemie der elektrischen Leitungen und Kabel, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Joachim Dosse für allgemeine Elektrotechnik, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Bernhard Kreissler für theoretische Elektrotechnik, an der Universität Posen Dr. Uwe Tim Bödewadt (bisher in Göttingen) für Mathematik.

Ernannt: Der Dozent an der Universität Kiel Dr. Heinrich Weise zum außerordentlichen Professor für Mathematik daselbst, der außerordentliche Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Josef Fuhrich zum ordentlichen Professor für Versicherungsmathematik und mathematische Statistik daselbst, der außerplanmäßige Professor an der Universität Berlin Dr. Karl Stumpff zum außerordentlichen Professor der Astronomie an der Universität Graz, der außerplanmäßige Professor an der Universität Berlin Dr. Max Kohler zum außerordentlichen Professor für Theoretische Physik an der Universität Greifswald, der Dozent an der Universität Berlin Dr. Heinz Horninger zum außerordentlichen Professor für Darstellende Geometrie an der Universität Graz, der Abteilungsleiter am Geodätischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Heinrich Merkel zum ordentlichen Professor für Geodäsie an der Technischen Hochschule München, der Dozent für Experimentalphysik an der Universität Innsbruck Dr. Rudolf Steinmaurer zum außerplanmäßigen Professor ebendaselbst, der Dozent an der Deutschen Karls-Universität Prag Dr. Ernst Lammel zum außerordentlichen Professor der Mathematik daselbst.

Gestorben: Der ordentliche Professor der Astronomie an der Universität Posen und Direktor der Universitäts-Sternwarte daselbst Dr. Joachim Stobbe, der frühere ordentliche Professor der Mathematik an der Universität Göttingen Geh. Regierungsrat Dr. David Hilbert.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany